现代物理基础丛书 81

论理原子结构

Arguments of Atomic Structures

朱颀人　著



现代物理基础丛书　81

论理原子结构

Arguments of Atomic Structures

朱颀人　著

科 学 出 版 社

北　京

内 容 简 介

本书以原子体系内主要相互作用以及它们在不同物理条件下的演变规律为基本线索，以量子力学为基本手段，阐释了原子能级结构的基本物理内容。为了让读者透彻了解和熟练掌握多电子原子能级结构的现代计算方法，本书详尽地介绍了拉卡代数并以实例演示了运用它的具体操作步骤。

全书共三章27小节，内容包括：原子结构概论，旨在建立观察和处理原子结构物理的基本构架；单电子原子结构，旨在获取分析多电子原子结构物理的重要元素；多电子原子结构，给出了多电子原子能级结构的现代计算方法。

本书可供原子与分子物理专业及其相关专业的研究生使用。同时，它对于更大范围的科学工作者也有参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

论理原子结构/朱颀人著. —北京：科学出版社，2017.4
(现代物理基础丛书)
ISBN 978-7-03-052558-1

Ⅰ.①论… Ⅱ.①朱… Ⅲ.①原子结构-研究 Ⅳ.①O562.1

中国版本图书馆CIP数据核字（2017）第081713号

责任编辑：钱 俊 周 涵/责任校对：邹慧卿
责任印制：张 伟/封面设计：陈 敬

科学出版社 出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com
北京教图印刷有限公司印刷
科学出版社发行 各地新华书店经销
*
2017年4月第 一 版 开本：720×1000 B5
2017年4月第一次印刷 印张：14 1/4
字数：288 000

定价：88.00元

（如有印装质量问题，我社负责调换）

前　言

“原子结构”历来是原子与分子物理专业硕士研究生的学位课。本书就是写给原子与分子物理及其他相关学科的研究生的。阅读此书的预备知识只需普通物理、基础量子力学和基本高等数学，相信这些都是大学本科毕业生所掌握的。

原子，作为物质存在形式的基本层级之一，历来是人类认识世界的窗口和改造世界的杠杆；原子结构则是人们认识原子世界的理论基础。

原子结构，作为一个历经百年发展的理论，已经相当成熟了，举世公认的好书也已经出版好几部了。既然如此，作者为什么还要写这本书呢？因为作者看到，当前的时代是一个知识大爆炸的时代，研究生在传统领域的武装亟需浓缩型的教材。这种教材既要能够帮助他们在传统领域里获取坚实的基础知识，使其具备定性、半定量、定量处理物理事件的能力，乃至创新型的思维结构，又要使他们可以腾出更多的时间去尽快接触前沿研究方向上的紧迫课题。

我写这本书，正是想尝试适应上述形势提出的客观需求。于是，“少而精”就成了本书写作必须遵从的一个基本原则。

“少”就是缩减。我一直坚持认为，一个人的本事不在于他知道多少，而在于他精通多少；不在于他听说过多少现成的结论，而在于他是否真的洞悉了探寻真理的途径。鉴于此，我去掉了通常“原子结构和光谱理论”中都有的“组态相互作用实算”和“外场中的原子”两部分内容。

对于“电子相关”及其主流处理手段“组态相互作用”，本书采用了一种很特别的做法：起自开篇直到终篇，本书一直没有停止过与之相关话题的讨论。其中，特别在第一章 07-11 节中，借由对于$_{20}$Ca 能级结构中一个特殊性的讨论，在两组态近似下半定量地演示了组态相互作用的算法和后果；尤其在第三章独辟 026 节较为全面地纵论了百年来前人处理“电子相关”的探索成果及其利弊和得失。但是，毕竟没有进行成规模的组态相互作用实算。本书为什么要这样做呢？因为作者在这里想释放一个明确的信号：迄今为止，仍然不能认为对于“电子相关”的处理已经完善，新人在这个命题之下仍然大有可为。因此，当代学子在面对这个课题时的第一要务仍然是要透彻地了解产生它的缘起、处理它的现有手段的优劣长短及各自的困难所在等先决性的大问题，而不是匆忙地进入任何一个已有的框架中只去做那些技术性的工作。

“外场中的原子”，其范畴通常涵盖：静电场中 Stark 效应、静磁场中的 Zeeman 效应、起源于核磁矩的超精细结构、与光场的相互作用及相应的辐射跃迁等。本书略去了上述所有的内容，原因有二：第一，传统理论中的这部分工作本来就可以

不被看成是“原子结构”理论中的本体内容，它们之所以长期依附于此，只是因为所有这些效应那时都可以归结为相应的新增哈密顿量对于原子体系的微扰。所以，决定原子的所有性质的根本仍然在于原子的本征状态本身。第二，近年来强激光的出现彻底打破了人们用微扰的方法处理外场中原子事件的合理性。因此，现在如果再把“外场中的原子”放在“原子结构”理论中来考察，已经不合时宜了；依作者看来，“外场中的原子”已经应该独立成书了。

为了求“精”，本书主要运用了如下三种手段。

第一，采用作者命题、自问自答的著述方式。这种方式的好处是，可以免去叙述上的许多铺垫而直奔主题。在这种方式下，读者一打眼，当头便是一问！逼得好学者先就闭上了眼睛，不看答案，自己即做回答，看看你这本书说的到底对也不对。试想，这是一幅多么令人神往的情景啊！长此以往，如此被“问”出来的学生将会怎样呢？

第二，一改由局部到全局的积木堆垒式篇章结构，重建起全局在先、统领局部的知识架构。我们看到，对于“原子结构”而言，这样做是可能的，因为读者接触这方面的常识已经不止一次了。这就是说，本书的使命是要在专业的水平上深化读者对于“原子结构”的认知和处理能力。在这种思想指导下，本书开篇便连续设问了五个问题，尖锐地提出并回答了“什么是原子结构”“决定原子结构的基本方程是什么”“相互作用决定论”“物理分析的要旨是抓住对象体系内最主要的相互作用，并且密切注视它们在不同具体条件下的消长规律及其演变结果”等事关全局和方法论的重大问题，期望读者能够在掌握全局的前提下，自主地、目标明确地依次解决前进路上的一个个具体问题。接着，在 06 节中，我们找到了在主要的相互作用的影响下原子的守恒量用以标识原子的能态；在 07 节中，我们径情直遂地闯入了作为奠定当代主流原子结构理论基础的 Slater-Condon 构想殿堂，在中心场近似下，解决了除径向函数以外的所有基本问题；在 08 节中，我们认真地讨论了 Hartree-Fock 方程组的导出和求解，给出了获取径向函数的途径。至此，我们完成了“原子结构概论”。本书第二章讨论单电子原子结构的基本目的，在于为多电子原子结构的讨论提供借鉴。本书第三章详细地讨论了 Racah 代数。有了这件利器，我们不但在单组态近似下充满自信地完成了多电子原子结构定量计算的全过程，而且为今后所有可能遇到的原子过程的角部计算储备了高效的手段。

第三，便是贯彻全书的“论理”。所谓论理，就是运用定性的乃至半定量的手段去探察和解释体系性质和过程规律的研究方法。著名物理学家 Migdal 的论文 *Qualitative Methods in Quantum Theory* 中有一段精彩论述：“No problem in physics can ever be solved exactly. We always have to neglect the effect of various factors which are unimportant for the particular phenomenon we have in mind. It then becomes important to be able to estimate the magnitude of the

quantities we have neglected. Moreover, before calculating a result numerically it is often necessary to investigate the phenomenon qualitatively, that is, to estimate the order of magnitude of the quantities we are interested in and to find out as much as possible about the general behaviour of the solution."那么,作者为什么给本书起名叫《论理原子结构》(*Arguments of Atomic Structures*)而没有沿用《原子结构理论》(*The Theory of Atomic Structures*)的名称呢？人们当然可以说,那是因为这本书是问答式的。其实,那只是看到了本书的著述形式;如果浏览一下本书的内容,就会立刻发现,论理活跃在本书的每一个知识节点上,它是本书立身的灵魂,是本书逻辑运行的动力。这里,我们不妨略举几例来看看论理在本书中的作用。第一例,刚刚开篇(03 节),我们就引用朗道等基于测不准原理所论证的原子结构共性,立竿见影地竖起了"主要相互作用的决定论"这杆大旗。第二例,本书半定量地论证了两电子间的所有三种磁相互作用均与它们"看"到的有效核电荷数的 3 次方成正比的定律,从而把这三种磁相互作用同电子自旋与其自身轨道间的磁相互作用区分开来(014 节);这样,本书才取得了忽视它们的理由(05 节);由此,我们才得以确立方程(1.23)在本书中的统治地位。第三例,在中心场近似下,描写多电子原子本征状态的基本构件是其中每个电子的旋轨函数,而该函数中唯一的未知因子是径向函数。因此,一旦能够找到这些未知的径向函数与已知解析的类氢原子径向函数的共性,那么必将可以探测到多电子原子结构中的更多性质。在上述思想指导下,我们当然首先注意到了这些未知的径向函数在它们定义域的两个端区的类氢行为,注意到了这些类氢行为源自于径向方程中的势函数在两个端区内各自不同(只是有效核电荷数不同罢了)的库仑性质;但更值得注意的是,我们看到,不管这两个库仑势函数的核电荷数如何不同,由它们各自决定的类氢径向函数的结点数目却是相同的(n_i-l_i-1)。于是可以断言,多电子原子中每个电子的径向函数尽管在其定义域的中心区域会背离类氢行为,但它们在全定义域内的总结点数目却只能是(n_i-l_i-1)。由此,我们不仅给出了这些旋轨函数中主量子数的定义,而且更重要的是加强了本书广泛运用类氢函数说事儿的合理性。第四例,我们来谈谈本书对于 Hartree 自洽场方法和 Racah 代数的论述。作者的学、教实践一再表明,研究生教育的顶层目标应该是塑造他们创新型的思维结构。但是,这种思维结构既不可能是从天上掉下来的,也不可能是整天喊出来的,它只能通过自己在失败与成功的反复实践中逐步锻炼成长起来。那么,在学习期间怎么培养学生这种思维结构呢？作者给出的答案就是"穷追原创者当年面对该命题时的思想轨迹"。读者在本书 08 节和 024 节将会分别看到作者就此对 Hartree 和 Racah 思想探究的尝试。

最后,作者想对本书的教学提一个建议:先把书发给学生,三周后将学生们集合起来在教师主导下进行讨论。讨论可以是海阔天空的,书中前头的、后头的、有

的、没有的、对的、不对的都可以拿出来讨论。如此讨论三周后，再根据讨论的实际情况在教师引领下进行总结、归纳、练习三周。以上便是作者所建议的三三制，相信大约用九周的时间就可以完成本书的教学。

在本书的写作过程中，作者幸运地得到了吉林大学原子与分子物理研究所的领导、同事以及学生大力支持，在此表示衷心的感谢。

上面说的一切，终归都是设想。我深知，自己的学术水平很低，经验也十分有限，所以书中自然会有不少谬误或不妥的地方（我的 E-mail：zhuqr@jlu. edu. cn），诚挚地希望读者不吝赐教，以期改正。

朱颀人　敬识

目　　录

第一章　原子结构概论

01　何谓原子结构?

近代所说的原子结构,早已不是指原子的组成结构(原子核及核外电子)了,而指的是原子的能级结构。那么,什么是原子的能级呢?量子力学告诉我们,一个孤立原子,其能量是一个守恒量,而定态薛定谔方程恰好是关于能量的本征方程。这个方程的本征值就是该体系可能存在的能量值,这些能量本征值的全体则被称为能谱;而这些本征值所分别对应的本征函数,则被称为相应的能态。任何一个原子,只要它所有的电子都没有远远地离核而去,我们则称该原子所处的能态为“束缚态”。大家早已知道,与束缚态相对应的那些能量取值均不是任意的,而完全是由该体系自身的性质所决定的。这就是说,这些束缚态所对应的能量本征值之间的“距离”是完全确定的。于是,作为束缚态能量本征值全体的束缚能谱则必定是一个分立谱。人们就将原子分立谱中一个个特定的能量本征值称为原子的能级。从以上的论述中可以清楚地看出,任一原子的分立谱均为该原子区别于其他原子的标签。因此,要想了解原子的性质,必须首先由研究原子结构开始。

02　研究原子结构,从哪儿入手?

我们的回答是,从原子中具体的相互作用入手。研究物理,从相互作用入手。这一论断对于物理学的任一分支学科而言都是正确的。事实上,首先正是由于体系内相互作用的性质不同才导致了物理学不同分支的划分。前面已谈到,作为一个微观客体的原子,在没有任何外部因素影响的条件下,决定其行为的主宰方程是定态薛定谔方程。在这个方程中,除了各个电子的动能不必去说之外,余下的只有原子内的种种相互作用势能成了人们关注的焦点。两个不同原子的结构之所以不同,当然不是因为相互作用的性质不同(否则,至少两者之一就不再是原子了),而是因为尽管相互作用的性质相同,但它们在数量和/或大小上却不尽相同。正是这些不同导致了不同原子的结构呈现出差别。

03　原子分立谱的共同特点是什么?

在分析地讨论不同原子的结构之前,不妨先综合地提一下原子分立谱的共同

特点。这个共同特点是区别于其他特定的物理体系的。借助这一提问，也来立即演示一下，原子内相互作用的共同性质是如何导演出原子分立谱的共同特点的。事实是，所有原子分立谱(下面即将指出的负原子离子除外)的高端能级数目都是无穷多的、不可穷尽的，而且这些能级愈来愈密集地挤向电离限。这是什么原因呢？为了回答这个问题，我们必须去看一看原子内主导的相互作用的性质是什么。一目了然，库仑相互作用是原子内相互作用的主导因素。随着带电粒子间的距离逐渐拉大，库仑相互作用势仅以该距离－1 次方的速率缓慢趋零。这也许是在自然界中通常遇到的势程最长的相互作用了。那么，多长的势程就必将导演出原子分立谱的上述特点呢？让我们借此机会着力发挥一下朗道和栗弗席茨已经表述过的思想[1]。设一个电子波包的中心与原子核的距离为 r，该电子波包自身的尺度为 Δr。当它离开原子核实渐行渐远时，假设 Δr 也随着 r 的逐渐变大而同步成正比例(设比例因子为 β^{-1})地变大(事实上，这正是一个束缚态电子波包的共性：它在无穷远处的存在几率为零，而在 r 为有限的范围内，除了它在 r 轴上的结点之外，处处不为零。于是，随着 r 的逐渐变大，该波包也将越来越胖)。于是，根据测不准原理，该电子动能 K 的数量级可估计为

$$K\approx\frac{\hbar^2}{m(\Delta r)^2}\approx\frac{\beta^2\hbar^2}{mr^2}$$

假设该电子在 r 很大时的势能函数形如

$$U\approx-\alpha r^{-s}\quad(\alpha>0,s>0)$$

则这时电子的总能量为

$$E=K+U\approx\frac{\beta^2\hbar^2}{mr^2}-\frac{\alpha}{r^s}$$

当该势能函数中的 $s<2$(特别注意当 $s=1$)时，总能量 E 终将在 $r>r_0\left(r_0^{2-s}\approx\frac{\beta^2\hbar^2}{m\alpha}\right)$后一直维持为负值，电子也将在此后某些地方(依赖于负的本征值)出现最大的布居几率。这就为总能量为负的束缚态的出现提供了无限的可能性。又注意到，随着 r 的不断增大，该势能函数变得越来越平缓，相应地，该分立谱中的能级就在电离限附近排得越来越密。说到这里，应该对比地谈到一些特殊的情况，就是原子的一价负离子，或称一价负原子离子。在这些体系中，那个离开原子核实越来越远的电子，渐渐地再也感受不到库仑场的作用了(尽管这些体系中的原子核实是电中性的，但当这个电子离核实较近时，凭借轨道贯穿，它还是可以感受到些许库仑场的)，于是，该电子对原子核实的极化所产生的极化场便反过来上升为影响该电子行为的主导因素了。注意到，这个极化势的势程较短，是以势程－4 次方的速率较快趋零的(电子在距离它为 r 的位置上产生的电场为 $E=-er^{-2}$，$-e$ 为电子电荷；处在该场中的原子将感生一个电偶极矩 $d=\alpha E$，α 为该原子的极化率；于是，电子与在远处的该原子的相互作用势能应为 $V=-Ed=-\alpha e^2r^{-4}$)。因此，在一价负

原子离子的分立谱中，能级个数都是有限的。譬如，一价负氢离子，其分立谱中的能级只有一个。

04　原子内的引力场有多大?

物理分析的要旨是抓住对象体系内最主要的相互作用，并且密切注视它们在不同具体条件下的消长规律及其演变结果。物理的精确解绝对不是把体系内所有实际存在的相互作用不分大小全部均放入相应的方程之内而求得的解，这种意义上的精确解现在没有、将来也不会有；真正物理的精确解均是在只考虑最重要的相互作用的前提下所得到的。因此，有关相互作用的科学提法，大量的是它们大小的问题，而不是有无的问题。实际上，我们在03节中就是运用这个思想得到了所论问题的解的。在这里，不妨再举一例(虽然很极端，但对于启发读者的思考不无好处)来进一步集中说明这个道理。在原子之内，不论是原子核还是电子，它们的静止质量均不为零。于是，在考察原子时，人们经常联想到太阳系。可是，在近代原子物理的研究中，人们从不提及有关原子内引力场的事情。这是为什么?原因只有一个，就是它太小了。下面，以电子处在第一玻尔轨道上的氢原子为例，估算一下这个氢原子中的电子与质子间的万有引力势能有多大，也借此机会把本书使用的原子单位(a.u.)介绍给读者。在原子单位下，电子的静止质量m_e、电子电荷的绝对值e以及约化普朗克常量$\hbar=h/(2\pi)$均被置为1，即$m_e=e=\hbar=1$。于是，三个基本量纲的原子单位如下：

质量[M]——电子的静止质量，$m_e=9.1095\times10^{-31}\,\mathrm{kg}$；

长度[L]——第一玻尔轨道半径，$a_0=0.52918\times10^{-10}\,\mathrm{m}$；

时间[T]——在第一玻尔轨道上，电子绕核公转$(2\pi)^{-1}$圈所用的时间，$\tau=2.4189\times10^{-17}\,\mathrm{s}$。

由此可知，在原子单位下，欲求之万有引力势能为

$$V_g=-G\frac{m_e m_p}{r}\approx-4.3\times10^{-40}\,\mathrm{a.u.}$$

其中，万有引力常数

$$G=6.67\times10^{-11}\,\mathrm{m^3\cdot kg^{-1}\cdot s^{-2}}\approx2.4\times10^{-43}\,\mathrm{a.u.}$$

电子质量$m_e=1\,\mathrm{a.u.}$，质子质量$m_p\approx1.8\times10^3\,\mathrm{a.u.}$。

相比之下，这个氢原子中的电子与质子间的库仑势能为$-1\,\mathrm{a.u.}$，高出万有引力势能约39个数量级。可见，在原子的研究中，人们从不谈论引力问题，并不是因为它不存在，而只是因为它太小。相应地，我们立即引申出一个重要的推论：在原子的研究中，当涉及相对论时，只是在讨论狭义相对论效应，完全不必顾及广义相对论。再者，必须从一开始就加以突出强调的是，以库仑场为主导的原子与以

引力场为主导的太阳系之间其实有很大的不同:若把原子核作为原子的力学中心看待,也把太阳作为太阳系的力学中心看待,那么前者得以近似成立的程度远不如后者来得高。比如,在氦原子中,在两粒子间距离相等的前提下,核与一个电子间的库仑吸引势能的大小仅为两电子间库仑排斥势能的 2 倍;而在太阳系中,太阳与任一行星间的引力要比两行星间的引力大得多。我们将会看到,在原子内,由于中心场近似成立的程度不是很高,给原子物理的研究带来了很大麻烦,这就是原子多体问题处理中的“电子相关”困难。

05　当代理论是如何处理原子相对论效应的?

80 多年前,狄拉克综合量子论和相对论第一原理推演出单电子原子的相对论运动方程[2],从理论上证明了电子自旋的存在,证明了电子的自旋与其轨道间的磁相互作用是氢原子光谱精细结构的根源;紧接着,达尔文得到了氢原子狄拉克方程的精确解[3];又过了四年,安德森在宇宙射线中观察到了正电子,从而证实了狄拉克方程负能解对反粒子的预言[4]。这一系列重大成就促使人们立即投入到相对论原子多体问题的研究中。然而,尽管人们运用经典的或量子电动力学的种种手段,欲将狄拉克的这个单电子理论推向多电子原子对象,并已就两两电子间的各种磁相互作用(主要包括电子自旋间的相互作用、电子轨道间的相互作用、一个电子的自旋与另一个电子轨道间的相互作用等)的导出取得若干成果[5,6],但迄今为止的多电子原子的相对论理论仍称不上是一个导源于第一原理的理论。在这漫长的时间里,如果从 Condon 和 Shortley[7] 算起,中间经由 Slater[8],直到 Cowan[9],已经有三部著名的原子结构与光谱的理论著作问世。我们注意到,在 Condon 和 Shortley 以及 Slater 的书中,均曾简要地介绍过他们各自时代的人们所做的在轻原子内对两电子间的各种磁相互作用的微扰计算[10-15],在解释诸如氦原子若干三重项对 Landé 间隔定则的严重背离等光谱现象所发挥的作用。但是,当又过了 20 年,到了 Cowan 写书的时候,他对上述两电子间的各种磁相互作用的处理态度却进一步消极到干脆不再谈及它们了:Other magnetic interactions may be considered—orbit-orbit ($\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j$), spin-spin ($\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$), and spin-other-orbit ($\vec{l}_i \cdot \vec{s}_j$)—but are usually much less important than the spin-orbit term and will be neglected throughout this book。自 Cowan 成书至今,又一个 30 年过去了。在这 30 年间,这些相互作用只是以对于能量一级微扰的形式出现在原子结构的种种精算方法之中,在一般的教材中,再难见到它们的踪影。这是为什么(尽管所有这些磁相互作用,不论是电子自旋与其自身轨道间的磁相互作用,还是两电子间的三种磁相互作用,都是与精细结构常数 α 的平方成正比的)? 下面,让我们试着

给出这个问题的答案:第一,两电子间的各种磁相互作用,同电子自旋与其自身轨道间的磁相互作用相比,有一个基本的不同:前者的大小与有效核电荷数的 3 次方成正比(当然,对于非同科的两个电子而言,各自“看”到的有效核电荷数并不相同,这里的意思可按两者的平均值去理解),而后者的大小与电子在近核区所实际“看”到的核电荷数的 4 次方成正比(见第二章 014 节中的分析)。所以,从这个视角看问题,两电子间的各种磁相互作用的重要性只有在很轻的原子中才能与电子自旋与其自身轨道间的磁相互作用相比。第二,在很轻的原子中,两电子间凸显着更大得多的库仑相互作用。所以,逻辑的结论是,只有当理论已经能够把这更大得多的两电子间的库仑相互作用效应准确地处理好了,才有必要顾及那些小得多的两电子间的各种磁相互作用。可是,时至今日的事实是,以 Slater-Condon 构想为基础的当代主流原子结构理论,由于还不能很干净地处理好前面已提到的“电子相关”困难,所以,除了一些很特殊的条件使得实际的电子相关效应甚弱而让两电子间的各种磁相互作用的效应可以偶尔地在微扰计算中得以显现之外,在一般条件下,它们的效应均淹没在当前理论计算的容差之内而难以呈现出来。可见,是客观的情势迫使当前的相对论原子结构理论基本上不得不仍然是以单电子的狄拉克理论为基础的理论。本书将分章论述当前相对论原子结构理论在单电子原子和多电子原子中的表现形式。

06　原子结构与角动量

原子是由一个原子核和若干个核外电子组成的特定物理体系。若不考虑核的内部结构和核的动力学行为,只把它看成一个质量无穷大因而静止在坐标原点上带有电荷为$+Z$的质点,原子核就成了原子的动力学中心,整个原子的运动也就等价于核外电子的运动了。已知电子是一个(在原子单位下)静止质量为 1、电荷量为-1、内秉角动量(自旋)为 1/2 的基本粒子。电子在原子中的运动决定于它们在原子中的相互作用。在这些相互作用中,最重要的是它们与核之间的库仑静电相互作用、两两之间的库仑静电相互作用以及每个电子的自旋与其自身轨道之间的磁相互作用。本节讨论的目的就是要找到在这些相互作用的影响下原子的守恒量用以标识原子的能态。

在大多数情况下,库仑静电相互作用是原子内最重要的相互作用,所以我们先来考察在它的作用下原子的运动状况。

06-1　纯库仑静电相互作用下单电子原子的运动

我们从最简单的单电子原子开始讨论。在单电子原子中,仅有的库仑静电相互作用为该电子与核之间的形如$-Z/r$的势能。这是一个特殊形式的中心场势能

函数。在中心场的作用下,由于电子所受到的力矩恒为零,所以电子的轨道角动量为守恒量。上述论理的量子力学证明如下:单电子原子的哈密顿量为

$$H_{\text{coul}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) = -\frac{1}{2r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\vec{l}^2}{2r^2} - \frac{Z}{r} \tag{1.1}$$

其中,轨道角动量 $\vec{l}$ 平方算符为

$$\vec{l}^2 = -\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) - \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \tag{1.2}$$

而轨道角动量 $\vec{l}$ 的 z 分量算符为

$$l_z = -\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{1.3}$$

所以

$$[\vec{l}^2, H_{\text{coul}}] = 0, \quad [l_z, H_{\text{coul}}] = [l_z, \vec{l}^2] = 0 \tag{1.4}$$

于是,相应的轨道角动量量子数(lm_l)均为好量子数。因此,这些量子数可以与其他好量子数(主量子数 n)共同表示单电子原子的一个能级。不过,需要提及的是,由于这里特殊的中心场-库仑场所独有的动力学对称性,单电子原子的能量不仅对于轨道磁量子数 m_l 是简并的,而且对于轨道角量子数 l 也是简并的,称偶然简并。于是,单电子原子能级的粗(gross)结构与角动量无关(只与主量子数 n 有关),这是仅此一例。

06-2　纯库仑静电相互作用下多电子原子的运动

下面以两电子原子为例,来考察在库仑静电相互作用下多电子原子的运动。在两电子原子的哈密顿量中,出现了形如 $1/r_{12}$(r_{12}为两电子间的距离)的库仑静电相互作用势能项。它表示着,一般说来,一个电子免不了要受到来自另一个电子的力矩的作用。因此,严格说来,不但单个电子轨道角动量的 z 分量 l_{iz}($i=1,2$)已不再是守恒量,而且表示单个电子轨道角动量大小(模)的 $\vec{l}_i^2$ 也不再是守恒量了。我们先来用量子力学证明这一点。

两电子原子的纯库仑静电相互作用哈密顿量为

$$H_{\text{coul}} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \tag{1.5}$$

$$\frac{1}{r_{12}} = \{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2\}^{-1/2} \tag{1.6}$$

观察 l_{iz}、$\vec{l}_i^2$,譬如 l_{1z}、$\vec{l}_1^2$,与 H_{coul}的对易关系为

$$\begin{aligned}[l_{1z}, H_{\text{coul}}] &= \left[l_{1z}, \frac{1}{r_{12}}\right] \\ &= [l_{1z}, \{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2\}^{-1/2}]\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \left[-\mathrm{i}\left(x_1\frac{\partial}{\partial y_1}-y_1\frac{\partial}{\partial x_1}\right),\{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2\}^{-1/2}\right] \\
&= \mathrm{i}\{y_1x_2-x_1y_2\}\{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2\}^{-3/2} \\
&\neq 0 \qquad (1.7)
\end{aligned}
$$

同理

$$
\begin{aligned}
&[l_{1y},\{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2\}^{-1/2}] \\
&= \left[-\mathrm{i}\left(z_1\frac{\partial}{\partial x_1}-x_1\frac{\partial}{\partial z_1}\right),\{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2\}^{-1/2}\right] \\
&= \mathrm{i}\{x_1z_2-z_1x_2\}\{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2\}^{-3/2} \\
&[l_{1x},\{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2\}^{-1/2}] \\
&= \left[-\mathrm{i}\left(y_1\frac{\partial}{\partial z_1}-z_1\frac{\partial}{\partial y_1}\right),\{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2\}^{-1/2}\right] \\
&= \mathrm{i}\{z_1y_2-y_1z_2\}\{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2\}^{-3/2}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
[\vec{l}_1^{\,2},H_{\mathrm{coul}}] &= [\vec{l}_1^{\,2},1/r_{12}] = [\vec{l}_1^{\,2},\{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2\}^{-1/2}] \\
&= [l_{1x}^2+l_{1y}^2+l_{1z}^2,\{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2\}^{-1/2}] \\
&= l_{1x}[l_{1x},\{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2\}^{-1/2}] \\
&\quad +[l_{1x},\{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2\}^{-1/2}]l_{1x} \\
&\quad +l_{1y}[l_{1y},\{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2\}^{-1/2}] \\
&\quad +[l_{1y},\{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2\}^{-1/2}]l_{1y} \\
&\quad +l_{1z}[l_{1z},\{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2\}^{-1/2}] \\
&\quad +[l_{1z},\{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2\}^{-1/2}]l_{1z} \\
&= 2(x_1x_2+y_1y_2+z_1z_2)\{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2\}^{-3/2} \\
&\quad -3\{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2\}^{-5/2} \\
&\quad \times\{(z_1y_2-y_1z_2)^2+(x_1z_2-z_1x_2)^2+(y_1x_2-x_1y_2)^2\} \\
&\quad +2\mathrm{i}\{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2\}^{-3/2} \\
&\quad \times\{(z_1y_2-y_1z_2)l_{1x}+(x_1z_2-z_1x_2)l_{1y}+(y_1x_2-x_1y_2)l_{1z}\} \\
&\neq 0 \qquad (1.8)
\end{aligned}
$$

可见，l_{iz} 和 $\vec{l}_i^{\,2}$ $(i=1,2)$ 都已不是(严格意义上的)守恒量。不过，读者可能已经知道，在中心场近似下(即将在07节中详加解释)，两电子原子的一群能级是由一个确定的组态($nln'l'$)来表征的。这岂不是等于说，在这群能级中，两电子的(轨道)角动量量子数已被分别确定为 l 和 l' 了吗？既然 $\vec{l}_i^{\,2}$ $(i=1,2)$ 已不是守恒量，怎么可以用它们的一个确定的组合(ll')来表示该原子的一群能级呢？应该说，这个问题是值得一提的，因为它击中了原子结构理论中的一个十分紧要的问题。首先，必须肯定，由于两电子间库仑相互作用的存在，$\vec{l}_i^{\,2}$ 同 l_{iz} 一样，已经都不是守恒量。

不过，人们还是找到了一个机会得以区别地对待它们。如果先将原子中的每个电子都近似地看成是在核势场和其他电子的球对称平均势场中运动，那么作用在所有电子身上的势能函数便均具有中心场的性质，这就是所谓“中心场近似”。在中心场近似下，单个电子的 $\vec{l}_i^2$ 和 l_{iz} 当然都成了（近似的）守恒量；相应地，“电子组态”的概念，以及将原子的（一群）能级与单个组态一一对应的观念也都由此产生了。但是，当将中心场近似的结果作为零级近似之后，进一步运用微扰理论（微扰哈密顿量当然是形如方程（1.5）的原子哈密顿量与中心场近似哈密顿量之差）处理原子的能级结构时，人们发现 $\vec{l}_i^2$ 和 l_{iz} 的守恒性处在能量微扰的不同层级上：一级微扰仅涉及组态的对角元，因此 $\vec{l}_i^2$ 仍是（近似）守恒的；但 l_{iz} 的取值已不再确定（下面即将谈到），因此 l_{iz} 先行失去了守恒性。当接着做二级微扰时，才涉及组态的非对角元，这时 $\vec{l}_i^2$ 的非守恒性就表现了出来。这就意味着，当考虑到能量的二级微扰时，一群能级与一个特定组态的一一对应关系便不复存在了。这就是组态相互作用或多电子原子能级的组态混合表示的物理根据。

现在，人们要问，在形如方程（1.5）的哈密顿量之下，什么物理量才是守恒量呢？注意到 $1/r_{12}$ 所表示的是一个原子内部两电子之间的相互作用，具有作用与反作用的性质，整个原子所受到的外力矩仍然为零，所以原子的总（轨道）角动量必将是一个运动常数（守恒）。这一事实的量子力学表示应为原子的总轨道角动量 $\vec{L}$ 的平方 $\vec{L}^2$ 及其 z 分量 L_z 均将与 H_{coul} 对易。下面，我们就来证明这一点。

由 $\vec{L}=\vec{l}_1+\vec{l}_2$，从考察 $\vec{L}$ 的 z 分量 L_z 的守恒性开始：

$$\begin{aligned}[L_z,H_{\text{coul}}] &= [l_{1z}+l_{2z},H_{\text{coul}}] \\ &= -\mathrm{i}\left(x_1\frac{\partial(1/r_{12})}{\partial y_1}-y_1\frac{\partial(1/r_{12})}{\partial x_1}+x_2\frac{\partial(1/r_{12})}{\partial y_2}-y_2\frac{\partial(1/r_{12})}{\partial x_2}\right) \\ &= \mathrm{i}\{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2\}^{-\frac{3}{2}} \\ &\quad\times\{x_1(y_1-y_2)-y_1(x_1-x_2)-x_2(y_1-y_2)+y_2(x_1-x_2)\} \\ &= 0 \end{aligned} \tag{1.9}$$

同理

$$[L_x,H_{\text{coul}}]=0,\quad [L_y,H_{\text{coul}}]=0$$

所以

$$[\vec{L}^2,H_{\text{coul}}]=[L_z^2+L_y^2+L_x^2,H_{\text{coul}}]=0 \tag{1.10}$$

相应地，总轨道角动量量子数 L 及其磁量子数 M_L 均成了好量子数。总结上面的论理，我们看到，在两电子原子哈密顿量 H_{coul}（式（1.5））之下，严格的好量子数只有 L 和 M_L，其余所有单电子的角动量量子数 l_i 及其磁量子数 m_{li} 均不是严格的好量子数。不过，由于 $\vec{l}_i^2$ 和 l_{iz} 的非守恒性表现为中心场近似下能量微扰的不同层

级，人们总是在一级微扰的观念下先行考虑 l_{iz} 的非守恒性：$M_L=m_{l1}+m_{l2}$，即当好量子数 M_L 取一个确定值时，m_{l1} 和 m_{l2} 的取值一般都是不确定的，而是有若干个可能性。相应地，理论选用一个确定组态$(nln'l')$下的形如$|nln'l'LM_L\rangle$的耦合态而不是形如$|nlm_ln'l'm'_l\rangle$的非耦合态作为基函数就是很自然的了（基函数中的量子数当然是越"好"越好，因为只有在由严格的好量子数所标识的状态与原子能态之间才存在一一对应关系）。下一步，当人们在中心场近似下考虑原子能量的二级微扰时，$\vec{l}_i^2$ 的非守恒性就表现了出来。于是，将原子的一群能级与某个单一组态一一对应的观念就失去了根据，这就是原子能级组态混合表示的理由。但是，不管事情变得多么复杂，有一件事总是不变的：在哈密顿量(1.5)之下，L 和 M_L 均为严格的好量子数。

06-3　库仑静电相互作用与旋轨相互作用联合影响下单电子原子的运动

由于在原子内部极少遇到旋轨相互作用强度远大于库仑静电相互作用强度的情况，因而没有必要考虑单独在旋轨相互作用下原子中电子的运动，所以在这里我们直接讨论在库仑静电相互作用与旋轨相互作用联合影响下单电子原子的运动，相应的哈密顿量（关于它的由来，我们将在以后的讨论中给出）为

$$H=-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{Z}{r}+\frac{\alpha^2}{2}\frac{Z}{r^3}\vec{l}\cdot\vec{s} \tag{1.11}$$

其中，$\alpha=1/137.036$，称为精细结构常数；$\vec{s}$ 为电子的内秉角动量（自旋）矢量。在哈密顿量(1.11)之下，$\vec{l}$ 和 $\vec{s}$ 的各个分量已经都不是守恒量，但是它们的模却都是守恒量，其量子力学证明如下：

$$\begin{cases}[l_z,H]=\dfrac{\alpha^2}{2}\dfrac{Z}{r^3}[l_z,\vec{l}\cdot\vec{s}]=\dfrac{\alpha^2}{2}\dfrac{Z}{r^3}[l_z,l_xs_x+l_ys_y+l_zs_z]=\mathrm{i}\dfrac{\alpha^2}{2}\dfrac{Z}{r^3}(l_ys_x-l_xs_y)\neq 0\\[2ex] [l_y,H]=\dfrac{\alpha^2}{2}\dfrac{Z}{r^3}[l_y,\vec{l}\cdot\vec{s}]=\dfrac{\alpha^2}{2}\dfrac{Z}{r^3}[l_y,l_xs_x+l_ys_y+l_zs_z]=\mathrm{i}\dfrac{\alpha^2}{2}\dfrac{Z}{r^3}(l_xs_z-l_zs_x)\neq 0\\[2ex] [l_x,H]=\dfrac{\alpha^2}{2}\dfrac{Z}{r^3}[l_x,\vec{l}\cdot\vec{s}]=\dfrac{\alpha^2}{2}\dfrac{Z}{r^3}[l_x,l_xs_x+l_ys_y+l_zs_z]=\mathrm{i}\dfrac{\alpha^2}{2}\dfrac{Z}{r^3}(l_zs_y-l_ys_z)\neq 0\end{cases} \tag{1.12}$$

所以，

$$\begin{aligned}[\vec{l}^2,H]&=[l_x^2+l_y^2+l_z^2,H]\\ &=l_x[l_x,H]+[l_x,H]l_x+l_y[l_y,H]+[l_y,H]l_y+l_z[l_z,H]+[l_z,H]l_z\\ &=\mathrm{i}\frac{\alpha^2}{2}\frac{Z}{r^3}\{l_x(l_zs_y-l_ys_z)+(l_zs_y-l_ys_z)l_x+l_y(l_xs_z-l_zs_x)+(l_xs_z-l_zs_x)l_y\}\\ &\quad+\mathrm{i}\frac{\alpha^2}{2}\frac{Z}{r^3}\{l_z(l_ys_x-l_xs_y)+(l_ys_x-l_xs_y)l_z\}=0\end{aligned} \tag{1.13}$$

同理,可知

$$\begin{cases}[s_z,H]=\frac{\alpha^2}{2}\frac{Z}{r^3}[s_z,\vec{l}\cdot\vec{s}]=\frac{\alpha^2}{2}\frac{Z}{r^3}[s_z,l_xs_x+l_ys_y+l_zs_z]=\mathrm{i}\frac{\alpha^2}{2}\frac{Z}{r^3}(l_xs_y-l_ys_x)\neq0\\ [s_y,H]=\frac{\alpha^2}{2}\frac{Z}{r^3}[s_y,\vec{l}\cdot\vec{s}]=\frac{\alpha^2}{2}\frac{Z}{r^3}[s_y,l_xs_x+l_ys_y+l_zs_z]=\mathrm{i}\frac{\alpha^2}{2}\frac{Z}{r^3}(l_zs_x-l_xs_z)\neq0\\ [s_x,H]=\frac{\alpha^2}{2}\frac{Z}{r^3}[s_x,\vec{l}\cdot\vec{s}]=\frac{\alpha^2}{2}\frac{Z}{r^3}[s_x,l_xs_x+l_ys_y+l_zs_z]=\mathrm{i}\frac{\alpha^2}{2}\frac{Z}{r^3}(l_ys_z-l_zs_y)\neq0\end{cases}\tag{1.14}$$

$$[\vec{s}^{\,2},H]=0\tag{1.15}$$

上述结果说明,形如 $\xi(r)\vec{l}\cdot\vec{s}$ 的磁相互作用并不能改变角动量矢量 $\vec{l}$ 和 $\vec{s}$ 的大小,而只能改变它们的方向。在形如(1.11)的哈密顿量之下,由于没有外力矩的作用,体系的总角动量 $\vec{j}=\vec{l}+\vec{s}$ 应该守恒,相应地,总角动量量子数 j 及其磁量子数 m 均应为好量子数,证明如下:

$$\begin{cases}[j_z,H]=[l_z+s_z,H]=\mathrm{i}\frac{\alpha^2}{2}\frac{Z}{r^3}(l_ys_x-l_xs_y+l_xs_y-l_ys_x)=0\\ [j_y,H]=[l_y+s_y,H]=\mathrm{i}\frac{\alpha^2}{2}\frac{Z}{r^3}(l_xs_z-l_zs_x+l_zs_x-l_xs_z)=0\\ [j_x,H]=[l_x+s_x,H]=\mathrm{i}\frac{\alpha^2}{2}\frac{Z}{r^3}(l_zs_y-l_ys_z+l_ys_z-l_zs_y)=0\end{cases}\tag{1.16}$$

所以,

$$\begin{aligned}&[\vec{j}^{\,2},H]=[j_x^2+j_y^2+j_z^2,H]\\ &=j_x[j_x,H]+[j_x,H]j_x+j_y[j_y,H]+[j_y,H]j_y+j_z[j_z,H]+[j_z,H]j_z\\ &=0\end{aligned}\tag{1.17}$$

可见,在形如(1.11)的哈密顿量之下,电子的轨道角动量量子数 l、自旋角动量量子数 s(由于它恒为常数 1/2,所以不把它作为状态标识的一个记号)、总角动量量子数 j 及其磁量子数 m 均为好量子数。所以,人们总是选用它们的集合(ljm)连同主量子数 n 一起表征一个基函数$|nljm\rangle$来描写原子的一个能态。显而易见,耦合基$|nljm\rangle$优于非耦合基$|nlm_lm_s\rangle$。因为 m_l 和 m_s 均非好量子数,所以,一般说来,用一个耦合基$|nljm\rangle$就能完备描写一个能态,若换用非耦合基$|nlm_lm_s\rangle$来描写,往往需要多个基函数才能实现。最后,我们必须明确指出,其实,在哈密顿量(1.11)之下,将一个基函数$|nljm\rangle$与单电子原子的一个能态一一对应的看法并不是严格成立的。这是因为主量子数 n 得自由哈密顿量(1.1)所决定的径向方程,而在哈密顿量(1.11)之下,严格说来,是无从定义主量子数 n 的。但是,若考虑到在大多数条件下旋轨相互作用强度远低于库仑静电相互作用强度而将前者看成微扰,那么在能量微扰的一级近似之下,能量矩阵关于 n 仍为对角的;当考虑能量

微扰的二级近似时，又因为在不同 n 的未受扰能级间的能差很大而使微扰效应甚小。所以总结起来，可以这样说：尽管将一个基函数 $|nljm\rangle$ 与单电子原子的一个能态一一对应的看法并不是严格成立的，但当旋轨相互作用强度仍很弱时，这个看法还是能够很好地成立的。这件事，对于初学者而言，还是应该搞清楚的；当然，对于业内人士而言，这是不言而喻的事情。

06-4　库仑静电相互作用与旋轨相互作用联合影响下多电子原子的运动

下面，仍以两电子原子为例，讨论在库仑静电相互作用与旋轨相互作用联合影响下多电子原子的运动。这时，原子的哈密顿量为

$$H=-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{Z}{r_1}-\frac{1}{2}\nabla_2^2-\frac{Z}{r_2}+\frac{1}{r_{12}}+\xi_1(r_1)\vec{l}_1\cdot\vec{s}_1+\xi_2(r_2)\vec{l}_2\cdot\vec{s}_2 \tag{1.18}$$

其中，$\xi_i(r_i)$ 为旋轨相互作用径向因子。由前面的讨论可知，由于哈密顿量(1.18)之中 $1/r_{12}$ 的存在，所有描写单电子状态的量子数$(n_il_ij_im_i)$都不会是(严格的)好量子数(参见方程(1.8)的证明)。又由于旋轨相互作用项 $\sum_i\xi_i(r_i)\vec{l}_i\cdot\vec{s}_i$ 的存在，原子的总轨道角动量量子数 L 及其磁量子数 M_L 也不会再是好量子数了，现证明如下：

$$\begin{cases}[L_z,H]=[l_{1z}+l_{2z},\xi_1(r_1)\vec{l}_1\cdot\vec{s}_1+\xi_2(r_2)\vec{l}_2\cdot\vec{s}_2]\\ \qquad\quad =\mathrm{i}\xi_1(r_1)(l_{1y}s_{1x}-l_{1x}s_{1y})+\mathrm{i}\xi_2(r_2)(l_{2y}s_{2x}-l_{2x}s_{2y})\neq 0\\ [L_y,H]=[l_{1y}+l_{2y},\xi_1(r_1)\vec{l}_1\cdot\vec{s}_1+\xi_2(r_2)\vec{l}_2\cdot\vec{s}_2]\\ \qquad\quad =\mathrm{i}\xi_1(r_1)(l_{1x}s_{1z}-l_{1z}s_{1x})+\mathrm{i}\xi_2(r_2)(l_{2x}s_{2z}-l_{2z}s_{2x})\neq 0\\ [L_x,H]=[l_{1x}+l_{2x},\xi_1(r_1)\vec{l}_1\cdot\vec{s}_1+\xi_2(r_2)\vec{l}_2\cdot\vec{s}_2]\\ \qquad\quad =\mathrm{i}\xi_1(r_1)(l_{1z}s_{1y}-l_{1y}s_{1z})+\mathrm{i}\xi_2(r_2)(l_{2z}s_{2y}-l_{2y}s_{2z})\neq 0\end{cases} \tag{1.19}$$

所以

$$\begin{aligned}[\vec{L}^2,H]&=[L_x^2+L_y^2+L_z^2,H]\\ &=L_x[L_x,H]+[L_x,H]L_x+L_y[L_y,H]+[L_y,H]L_y+L_z[L_z,H]+[L_z,H]L_z\\ &=(l_{1x}+l_{2x})\{\mathrm{i}\xi_1(r_1)(l_{1z}s_{1y}-l_{1y}s_{1z})+\mathrm{i}\xi_2(r_2)(l_{2z}s_{2y}-l_{2y}s_{2z})\}\\ &\quad+\{\mathrm{i}\xi_1(r_1)(l_{1z}s_{1y}-l_{1y}s_{1z})+\mathrm{i}\xi_2(r_2)(l_{2z}s_{2y}-l_{2y}s_{2z})\}(l_{1x}+l_{2x})\\ &\quad+(l_{1y}+l_{2y})\{\mathrm{i}\xi_1(r_1)(l_{1x}s_{1z}-l_{1z}s_{1x})+\mathrm{i}\xi_2(r_2)(l_{2x}s_{2z}-l_{2z}s_{2x})\}\\ &\quad+\{\mathrm{i}\xi_1(r_1)(l_{1x}s_{1z}-l_{1z}s_{1z})+\mathrm{i}\xi_2(r_2)(l_{2x}s_{2z}-l_{2z}s_{2x})\}(l_{1y}+l_{2y})\\ &\quad+(l_{1z}+l_{2z})\{\mathrm{i}\xi_1(r_1)(l_{1y}s_{1x}-l_{1x}s_{1y})+\mathrm{i}\xi_2(r_2)(l_{2y}s_{2x}-l_{2x}s_{2y})\}\\ &\quad+\{\mathrm{i}\xi_1(r_1)(l_{1y}s_{1x}-l_{1x}s_{1y})+\mathrm{i}\xi_2(r_2)(l_{2y}s_{2x}-l_{2x}s_{2y})\}(l_{1z}+l_{2z})\\ &=2\mathrm{i}\xi_1(r_1)\{l_{2x}(l_{1z}s_{1y}-l_{1y}s_{1z})+l_{2y}(l_{1x}s_{1z}-l_{1z}s_{1x})+l_{2z}(l_{1y}s_{1x}-l_{1x}s_{1y})\}\end{aligned}$$

$$+2\mathrm{i}\xi_2(r_2)\{l_{1x}(l_{2z}s_{2y}-l_{2y}s_{2z})+l_{ly}(l_{2x}s_{2z}-l_{2z}s_{2x})+l_{1z}(l_{2y}s_{2x}-l_{2x}s_{2y})\}$$
$$\neq 0 \tag{1.20}$$

那么,在哈密顿量(1.18)之下,什么物理量才是守恒量呢?回答是,只有整个原子的总角动量 $\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}=\sum_i\vec{l}_i+\sum_i\vec{s}_i$ 才是守恒量,现证明如下:

已知

$$[L_z,H]=\mathrm{i}\xi_1(r_1)(l_{1y}s_{1x}-l_{1x}s_{1y})+\mathrm{i}\xi_2(r_2)(l_{2y}s_{2x}-l_{2x}s_{2y})$$

计算

$$[S_z,H]=\mathrm{i}\xi_1(r_1)(l_{1x}s_{1y}-l_{1y}s_{1x})+\mathrm{i}\xi_2(r_2)(l_{2x}s_{2y}-l_{2y}s_{2x})$$

所以

$$[J_z,H]=[L_z+S_z,H]=0 \tag{1.21}$$

同理

$$[J_y,H]=0$$
$$[J_x,H]=0$$

所以

$$\begin{aligned}[\vec{J}^2,H]&=[J_x^2+J_y^2+J_z^2,H]\\&=J_x[J_x,H]+[J_x,H]J_x+J_y[J_y,H]+[J_y,H]J_y+J_z[J_z,H]\\&\quad+[J_z,H]J_z\\&=0\end{aligned} \tag{1.22}$$

至此,我们完成了在典型的原子内所有重要角动量的守恒性和非守恒性的证明,从而为原子能态的标识提供了理论根据。

07　Slater-Condon 构想奠定当代主流原子结构理论基础

80 多年以来,除了只能适用于只有 2~3 个电子的原子的精算方法(如文献[16]~[19])之外,Slater-Condon 构想[7,20]一直是当代主流原子结构理论的基础。这一构想的基本内容如下:

07-1　原子有核模型

根据卢瑟福的原子有核模型,原子是由处在中心的质量很大的荷正电的原子核及环绕在它周围的电子组成的。在理论上,这个动力学模型由一个适当的哈密顿量来描写:它的本征值的全体给出原子的能谱,它的本征函数的全体则可用以计算原子的性质。

07-2　原子核作为体系力心

考虑到最轻的核质量也比电子质量大 1800 多倍,所以不妨设核质量为无穷

大(如有需要,那很小的核质量有限效应不难在事后算出来。参见文献[21],[22]),于是,原子核就成了体系的力心,而它的坐标(原点)也不再作为动力学变量了。

07-3　非相对论哈密顿量

当原子序数 Z 不是很大,或者虽然原子的 Z 较大,但当只关心其外层电子行为(这些电子实际能“看”到的有效核电荷数并不很大)时,可知相对论效应对所论问题的影响并不会太大。这时,将非相对论的原子哈密顿量作为考察原子性质的出发点是适当的(此后,它也将成为本书讨论问题的基本出发点):

$$H = \sum_{i=1}^{N} -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \xi_i(r_i)\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i + \sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1}\frac{1}{r_{ij}} \tag{1.23}$$

其中,旋轨相互作用项 $\xi_i(r_i)\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ 亦可历史地不被看成是来自相对论理论,而是来自于实验[23]的经验的非相对论理论。此项中的径向因子一般表示为

$$\xi_i(r_i) = \frac{\alpha^2}{2}\frac{1}{r_i}\frac{\mathrm{d}V_{ci}(r_i)}{\mathrm{d}r_i} \tag{1.24}$$

其中,$\alpha=1/137.036$,称为精细结构常数;$V_{ci}(r_i)$为第 i 个电子的中心场势能函数(其意义将在本书中逐渐明晰)。考虑到我们总是说“电子自旋与其自身轨道间的磁相互作用的大小与电子在近核区所实际‘看’到的核电荷数的 4 次方成正比”,所以在这里很有必要先看看径向因子 $\xi(r)$ 在类氢原子那里的行为。在类氢原子中,$V_c(r)=-Z/r$,所以

$$\langle\xi(r)\rangle_{nl} = \langle nl \mid \xi(r) \mid nl\rangle = \left\langle nl \left| \frac{\alpha^2}{2}\frac{Z}{r^3} \right| nl \right\rangle = \frac{\alpha^2}{2}\frac{Z^4}{n^3(l+1)(l+1/2)l}$$

07-4　库仑相互作用哈密顿量

即使暂不考虑方程(1.23)中的旋轨相互作用项,就余下的纯库仑相互作用哈密顿量

$$H_{\text{coul}} = \sum_{i=1}^{N} -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1}\frac{1}{r_{ij}} \tag{1.25}$$

而言,相应的薛定谔方程

$$H_{\text{coul}}\psi(\vec{r}_1\cdots\vec{r}_i\cdots\vec{r}_N) = E\psi(\vec{r}_1\cdots\vec{r}_i\cdots\vec{r}_N) \tag{1.26}$$

即使在氦原子(作为最简单的多电子原子)那里也还是没有精确解的。前已提到,将整个两两电子间的库仑排斥势能项作为微扰处理也是不行的,因为它并不小。那么,出路何在呢? Slater-Condon 看到,方程(1.25)的相互作用势能函数中的大部分具有中心场的性质。这个性质可由屏蔽的概念推出。

07-5　屏蔽与类氢极限

我们考察第 i 个电子在原子中的势能。首先，当第 i 个电子与原子核间的距离 r_i 远远大于其他任一电子与原子核间的距离 r_j 时，即当 $r_i \gg r_j$ 时，由于 $\vec{r}_{ij}=\vec{r}_i-\vec{r}_j$，所以 $r_{ij}\approx r_i$。于是，这第 i 个电子在原子中感受到的总势能近似成为

$$U_i(r_i)\approx -\frac{Z-N+1}{r_i}$$

这就意味着，其他离核较近的$(N-1)$个电子，不管它们具体的电荷分布形状如何，一个个的作用，均好像是绕在核周围的球对称分布的电子云那样，完全地“屏蔽”了一个核电荷；而这个离核很远的第 i 个电子所感受到的势型，不仅是中心场的，而且简直就是类氢的。其次，看看当第 i 个电子与原子核间的距离 r_i 远远小于其他任一电子与原子核间的距离 r_j 时，即当 $r_i\ll r_j$ 时，情形又是如何。

为此，让我们先来回顾一下静电势能的一个定理：总电量为 q' 的球对称地分布在半径为 a 的壳层之上的电荷在壳内任意一点所生成的静电势等于一常数 q'/a，于是，一个电量为 q 的试探电荷在这个壳内的任意一点的静电势能均为 qq'/a。

由上述定理可知，若先将其他$(N-1)$个电子的分布做等效球谐平均处理，且设相应的球半径为 a，则它们在 a 内任何一点所生成的静电势均为$-(N-1)e/a$；所以，当 r_i 很小时，第 i 个电子（电量为$-e$）所感受到的来自其他$(N-1)$个电子的静电势能为常数$(N-1)e^2/a$，在原子单位下，即可写成$(N-1)/a$（其中，a 由第一玻尔轨道半径 a_0 测量）。

综合上述，便可将方程(1.25)中的全部库仑相互作用项中的大部分抽象为针对一个个电子的中心场势能 $U_i(r_i)$的和，它们在 r_i 很小和很大时分别趋向各自不同的类氢极限：

$$\begin{aligned}U_i(r_i)&\approx -\frac{Z}{r_i}+\frac{N-1}{a}\quad（当\ r_i\ 很小时）\\&\approx -\frac{Z-N+1}{r_i}\quad（当\ r_i\ 很大时）\end{aligned}\tag{1.27}$$

07-6　中心场近似

经由上面的分析，我们终于到达了 Slater-Condon 构想中的正式开篇：中心场近似。注意，方程(1.27)并未给出 $U_i(r_i)$的具体形式，这个方程只不过给出了它们在两个极端方向上渐近的形式罢了。但是，即便如此，理论已经可以大步地向前推进了，同时把如何求取 $U_i(r_i)$的事情留待后面去解决。我们现在可将由方程

(1.23)所描写的哈密顿量改写为中心场近似哈密顿量与微扰哈密顿量两部分的和：

$$H = H_{cr} + V \tag{1.28}$$

其中，中心场近似哈密顿量

$$H_{cr} = \sum_{i=1}^{N} -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + U_i(r_i) \tag{1.29}$$

微扰哈密顿量

$$V = \sum_{i=1}^{N} \xi_i(r_i)\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i - \frac{Z}{r_i} - U_i(r_i) + \sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1}\frac{1}{r_{ij}} \tag{1.30}$$

由方程(1.28)～(1.30)可知，中心场近似的好坏将取决于V是否足够小。

07-7　中心场近似下的电子积函数

中心场近似哈密顿量的形式：

$$H_{cr} = \sum_{i=1}^{N} h_i \tag{1.31}$$

$$h_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + U_i(r_i) \tag{1.32}$$

告诉人们，在中心场近似下，原子中的电子就好像是一群全无相互作用的抽象粒子那样，在各自势$U_i(r_i)$的作用下彼此独立地运动。相应地，中心场近似哈密顿量下的原子薛定谔方程

$$\left[\sum_{i=1}^{N} -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + U_i(r_i)\right]\psi_{cr} = E_{cr}\psi_{cr} \tag{1.33}$$

的解非常简单：

$$E_{cr} = \sum_{i=1}^{N} E_i, \quad \psi_{cr} = \prod_{i=1}^{N} \varphi_i(\vec{r}_i) \tag{1.34}$$

方程(1.34)中的E_i和$\varphi_i(\vec{r}_i)$为如下一个个独立的单电子薛定谔方程

$$h_i\varphi_i(\vec{r}_i) = \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + U_i(r_i)\right]\varphi_i(\vec{r}_i) = E_i\varphi_i(\vec{r}_i), \quad i = 1,\cdots,N \tag{1.35}$$

的本征值和本征函数。由于方程(1.34)和(1.35)中的记号在本书中具有不变的含义，所以下面予以集中说明：$\varphi_i(\vec{r}_i)$称为描写单电子状态的旋轨函数

$$\varphi_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{r_i}P_{n_il_i}(r_i) \cdot Y_{l_im_{li}}(\theta_i\phi_i) \cdot \sigma_{m_{si}}(s_{zi}) \tag{1.36}$$

在这个函数中，只有径向函数$P_{n_il_i}(r_i)$为待求的，而球谐函数$Y_{l_im_{li}}(\theta_i\phi_i)$及黏附于其上的(需要注意，方程(1.35)与电子自旋完全无关)自旋取向函数$\sigma_{m_{si}}(s_{zi}) = \delta_{m_{si},s_{zi}}(m_{si}, s_{zi} = \pm 1/2)$均为已知。其中，$\vec{r}_i$表示第$i$个电子的3个空间坐标$(r,\theta,\phi)_i$与一个自旋取向坐标$(s_z)_i$共4个动力学变量的总和$(r,\theta,\phi;s_z)_i$，而标在$E_i$和

φ_i 右下角的 i 则是表征第 i 个电子量子状态的 4 个量子数$(n,l,m_l;m_s)_i$ 的简单记法。的确,这一记法,与对氢原子的状态的记法是一样的。这是很自然的事情,因为在中心场近似下,原子中的每个电子都是在各自的中心势场作用下独立地运动,这与氢原子中那个唯一的电子是一样的。诚然,氢原子中的那个势场并不只是一般的中心场,而是其中特殊的库仑场。但是,只要是中心场,方程(1.35)分离变量后的角变量方程就都是一样的。同时,也应该充分注意到,因为方程(1.35)中的 $U_i(r_i)$毕竟都不会是形如 Z/r_i 的库仑场,所以,方程(1.36)中的一般靠数值求解的径向函数 $P_{n_il_i}(r_i)$也不会像类氢原子的径向函数那样有解析的联属拉盖尔多项式因子。在这个意义上,中心场近似下旋轨函数中的主量子数 n_i 与类氢原子径向函数中的主量子数 n 的含义是不尽相同的。但是,尽管如此,方程(1.36)中作为一个束缚态径向函数的 $P_{n_il_i}(r_i)$当然也必须满足如下的边界条件和归一化要求:

$$P_{n_il_i}(0)=0 \tag{1.37}$$

$$P_{n_il_i}(\infty)=0 \tag{1.38}$$

$$\int_0^{\infty} P_{n_il_i}^*(r)P_{n_il_i}(r)\mathrm{d}r=1 \tag{1.39}$$

我们现在再来进一步观察方程(1.27):它的第一个表达式说明,当电子离原子核非常近时,就好像它是原子序数为 Z 的单电子原子中那个电子一样;它的第二个表达式说明,当电子离原子核非常远时,又好像它是原子序数为$(Z-N+1)$的单电子原子中那个电子一样。因此,可以想象,当电子在区间 $0<r_i<\infty$的任一处时,它的势能函数 $U_i(r_i)$的值总应满足$-Z/r_i+(N-1)/a<U_i(r_i)<-(Z-N+1)/r_i$。我们特别注意到,不管是在哪个极端的类氢势能函数下(即不论类氢原子的核电荷数是多少),在径向函数 $P_{nl}(r)$中的主量子数 n 的含义中有一点是共同的,那就是:$(n-l-1)$总是表示着径向函数 $P_{nl}(r)$的结点(即 $P_{nl}(r)$与 r 轴的交点,亦即 $P_{nl}(r)$在 r 轴上的零点)数目。诚然,可以想象,在非库仑势能函数 $U_i(r_i)$作用下,径向函数 $P_{n_il_i}(r_i)$的结点位置将会既不同于在库仑势能函数$-\dfrac{Z}{r_i}+\dfrac{N-1}{a}$作用下径向函数的结点位置,也不同于在库仑势能函数$-\dfrac{Z-N+1}{r_i}$作用下径向函数的结点位置;但是,它所决定的径向函数 $P_{n_il_i}(r_i)$的结点数目却只能与那两个渐近的库仑势能函数所决定的径向函数的结点数目相同。这样,就迫使(n_i-l_i-1)必定具有由非库仑势能函数 $U_i(r_i)$所决定的径向函数 $P_{n_il_i}(r_i)$的结点数目的意义。因为已知电子轨道角量子数 l_i 为正整数,故 n_i 必亦为正整数。这就是本书在这里所建议的在中心场近似下多电子原子的电子旋轨函数中径向函数主量子数的定义。

07-8　原子的交换反对称化基函数

仔细观察由方程(1.34)所给出的波函数 $\psi_{\mathrm{cr}}=\prod_{i=1}^{N}\varphi_i(\vec{r}_i)$，人们发现，中心场近似带来了两个必须引起高度重视的后果。第一，原本一般形如 $\psi(\vec{r}_1\cdots\vec{r}_i\cdots\vec{r}_N)$ 的原子波函数蜕变成了一个个彼此独立的单个电子旋轨函数的积，电子间应有的彼此相关性不见了。千万不要忘记，理论至此是欠了一笔账的。应该惦记于心的是，利用方程(1.30)所给出的微扰哈密顿量在事后尽可能多地将这笔欠账补回来。第二，在这种形式的波函数中，人们首先已经将电子做了编号(第 $1,\cdots,i,\cdots,N$ 号)，并且已经锁定：由哪个编号的电子去占据那个确定的量子态(例如，已将编号为 i 的电子锁定在由 $(n,l,m_l;m_s)_i$ 所表征的量子状态上)。可是，这样做，直接违反了一个根本法则：物理学只能反映实验可以测量的规律(回想 20 世纪初叶，前人在连续发现相对论和量子论的岁月里，为了总结得出这条法则，经历了怎样艰苦的思辨啊！)。不可回避的事实是，世界上并没有任何一个实验可用以区分和标识同处于一个原子尺度内的两个电子，所以理论必须反映这个现实。在中心场近似下，理论反映原子中电子全同性原理的表现形式为

$$\Psi=(N!)^{-1/2}\sum_{P}(-1)^{p}\varphi_1(\vec{r}_{j_1})\varphi_2(\vec{r}_{j_2})\varphi_3(\vec{r}_{j_3})\cdots\varphi_N(\vec{r}_{j_N}) \tag{1.40}$$

在方程(1.40)中，求和是在电子坐标标准排序 $123\cdots N$ 的基础上对所有 $N!$ 个可能的重排 $P=j_1j_2j_3\cdots j_N$(注意，这里的 P 为大写字母)进行的，而 $(-1)^p$ 中的 p(注意，这里的 p 为小写字母)则表示排列 P 的“宇称”(注意，对于不同的操作，有相应操作下的“宇称”；如没有注明操作的性质，那就是特指空间反射操作下的宇称)：若排列 $P=j_1j_2j_3\cdots j_N$ 是标准排序 $123\cdots N$ 经由其两两元素间的偶次对换而产生的，那么，该排列的宇称为偶 $p=0$；若经由奇次对换，则宇称为奇 $p=1$。还应注意的是，在方程(1.40)求和的所有各项中，电子量子态 $nl_{m_l}^{m_s}$ 的排序一直保持在一个标准排序上不变，这个标准排序约定为

$$1s_0^-,1s_0^+,2s_0^-,2s_0^+,2p_{-1}^-,2p_{-1}^+,2p_0^-,2p_0^+,2p_1^-,2p_1^+,3s_0^-,3s_0^+,\cdots \tag{1.41}$$

在数学上，可让量子态标准排序(1.41)中的每个量子态自左至右依次引领一列元素，而令电子坐标标准排序 $123\cdots N$ 中的每个编号的电子坐标由上到下依次引领一行元素，如此排成的一个行列式与方程(1.40)是等价的(除了一个归一化因子 $(N!)^{-1/2}$ 之外)。因此，干脆就将方程(1.40)所表示的波函数 Ψ(这是本书首次用一个大写字母 Ψ 来表示原子的一个状态)称为行列式波函数。

07-9　原子基函数交换反对称化的物理意义

将描写原子状态的基函数表示为行列式波函数 Ψ 具有深刻的物理意义。第一，由行列式的一个重要性质(对换行列式中任意两行(列)元素的位置，该行列式

的值反号)可以更直接地看到,行列式波函数 Ψ 具有交换反对称的性质:让一个编号的电子的量子状态(或四个坐标)与另一个编号的电子的量子状态(或四个坐标)相交换,所得到的新的行列式波函数 Ψ' 为原函数的负值,即 $\Psi'=-\Psi$。事实上,交换反对称是一大类粒子(费密子)系统的共性:当粒子的自旋为半奇数时,由它们组成的粒子系统则呈现交换反对称的性质。而当粒子的自旋为零或整数时,由它们组成的粒子系统(玻色子)则呈现交换对称的性质。第二,由行列式波函数 Ψ 的交换反对称性质,立即可以推知如下两个极其重要的后果:

其一是泡利原理。这条原理说,任意两个电子均不能占据同一个旋轨函数。实际上,这等于说,若上述行列式的两列相同,则这个行列式的值为零。由前面的讨论已知,一个旋轨函数的量子状态是由$(n,l,m_l;m_s)$4 个量子数共同决定的,由于 m_l 的可能取值个数为$(2l+1)$,而 m_s 的可能取值个数为 2,所以,当其中的两个量子数(n,l)先被取定之后,只可能有 $2(2l+1)$个旋轨函数供电子占据。这就是说,如果将一个特定的取值组合(nl)定义为一个电子支壳层(主量子数 n 的单独特定取值定义了一个电子壳层),可知一个电子支壳层最多只能容纳 $2(2l+1)$个电子。这就是原子壳层模型的由来,由这一模型可以立即解释门捷列夫元素周期表的主体结构。

电子的交换反对称性引发的第二个重要后果是:两个自旋取向坐标 s_z 已经相同的电子不可能出现在空间(r,θ,ϕ)的同一地点。实际上,这等于说,若上述行列式的两行相同,则这个行列式的值为零。在阐释电子交换反对称性的效应时,我们必须强调的是,它的影响所及,决不仅限于空间的那一点。它明说的是,在两个自旋取向相同的电子中,只要其中有一个处在空间中的某一坐标点上,那么另一个电子出现在同一坐标点上的可能性为零。实际上,还有并未明说的潜台词是:在两个自旋取向相同的电子中,只要其中有一个处在空间中的某一坐标点上,那么另一个电子出现在该坐标点紧邻的可能性必定也很小。只要注意到旋轨函数 $\varphi_i(\vec{r}_i)$均为空间变量$(r,\theta,\varphi)_i$ 的连续函数,即可知上述潜台词是题中应有之义。这就是说,并不是由于诸如库仑排斥这类的相互作用力的原因,而只是由于电子交换反对称性的原因,就使得自旋取向相同的电子间相互躲开了。这种倾向必然会对原子结构产生直接的影响。

在我们的论述中,读者可以清楚地看到,泡利原理和电子间的交换反对称性排开是两个彼此独立而又同源于原子波函数中的电子交换反对称性的两件事,它们彼此是不容混淆的。譬如,泡利原理是管不着非同科两电子(在 nl 两个量子数中,至少有一个已经不同)之间的事儿的;但电子间的交换反对称性排开却是不管两电子是否同科而普遍存在的。

07-10　电子组态

现在,我们已经准备好,可以讨论电子组态这个在原子结构范畴中十分重要的概念了。一个电子组态(以后简称为组态)是由原子中所有 N 个电子在各个支壳层的占据数$\{w_j \mid j=1,2,\cdots,q\}$来定义的:

$$\prod_{j=1}^{q}(n_j l_j)^{w_j}, \quad \sum_{j=1}^{q} w_j = N \tag{1.42}$$

也许很少有哪个概念会像组态这样广为人知,在门捷列夫元素周期表每个元素的方格中都有该元素原子基组态的标记。经验表明,越是这样的概念越是需要在适当的地方予以集中阐述,以便澄清正确的观念,消除陈年的误解。

第一,应该指明,一个组态实际也在客观上规定了原子的宇称 π(这里,我们并未申明操作的性质。按照我们已经提过的约定,是特指空间反射操作下的宇称):

$$\pi = (-1)^{\sum_{j=1}^{q} w_j l_j} \tag{1.43}$$

我们强调,一个特定组态的确是确定了一个宇称;但是,在只有库仑静电相互作用和旋轨磁相互作用的原子中,宇称却是一个不依特定的组态而改变的守恒量。至此,我们应该总结一下,孤立原子的严格的守恒量(原子哈密顿量自不待言)还有谁:除了宇称 π 以外,再就是原子的总角动量 $\vec{J}=\sum_{i=1}^{N}\vec{l}_i+\vec{s}_i$的平方 $\vec{J}^2$ 以及它的 z 分量 J_z(相应地,总角动量量子数 J 及其磁量子数 M 均为好量子数),因为孤立原子所受到的外力矩为零。

第二,我们要说,一个组态一般并不是与原子的一个能态相联系,而是与一群能态相联系的(所有被电子占据的支壳层为全满的特殊情况除外)。

第三,我们强调,将原子的一群能态与一个特定的组态相联系的看法只有在中心场近似的前提下才是合理的。在中心场近似下,由于原子中的每个电子所受到的力矩均为零,它们各自的轨道角动量均守恒,各个轨道角量子数 l_i 均为好量子数(尽管在做了电子的交换反对称化处理后,一个特定的电子与一个特定的轨道角量子数的一一对应关系被取消了,但并未改变各个电子轨道角动量在原子总体意义上的取值范围)。因此,组态本身才有了自己的定义;相应地,将原子的一群能态与一个特定的组态相联系的看法也就有了根据。说到这里,我们要再一次不厌其烦地指出,找寻原子能级的努力,到了一个组态这里,只是刚开了个头,我们必须牢记,与一个组态相联系的只是中心场近似哈密顿量(1.29),并不是原子哈密顿量(1.23)。要找到原子能级,我们还必须利用微扰哈密顿量(1.30)在中心场近似基础上做二阶(关于能量的)微扰处理。这样做的后果是,原子的每个能级必将由满足一定条件的(下面即将谈到都是一些什么条件)若干个(原则上是无穷多个,实际上只能取相互影响较大的若干个)组态的线性组合所表征,这就是原子

能级的组态混合表示的由来(在原子哈密顿量(1.23)的末项——电子间的库仑排斥项中,除了中心场那部分以外,还存在着非中心场的成分,它们的存在意味着各个电子均要受到一个力矩的作用,结果必将导致它们的轨道角动量 $\vec{l}_i$的平方及其 z 分量 l_{iz} 不再守恒,相应地,l_i 也不再是好量子数)。事实上,写在元素周期表每个元素方格中常被一些人说成是该元素原子的基态或基态群表示的组态标记只不过是该原子基态能级所涉及的全部组态中份额最大的(即组态混合表示中那个混合系数绝对值最大的)组态罢了。

第四,在原子的能态中,组态混合的程度(或者说,组态相互作用的强弱)是千差万别的。这一方面是因为组态相互作用的有无要受到好量子数的限制:在 π 或/和 J 不同的组态间是不可能有相互作用的,因为它们都与原子哈密顿量(1.23)对易,原子能量波函数是它们共同的本征函数。当然,在只给出了组态之后,J 的取值仍有多种可能性。这里所说的意思是:当两组态不可能有相同的 J 时,它们之间则不可能有相互作用。例如,在组态 sp 和 sh(h 表示 $l=5$)间就不可能发生相互作用(在此处,为简单计,支壳层表示中的主量子数已被消隐掉了,因为它们与这里所论的问题无关。下同)。关于在不同宇称的组态之间不可能有相互作用的问题,还可以从另外一个视角去看:由于原子哈密顿量(1.23)具有偶宇称,所以,只有当分别作为能量矩阵元左矢量和右矢量的两个组态具有相同宇称时,该矩阵元才不为零。此外,在组态相互作用选择定则中,还有另外重要的一条,那就是,具有相互作用的两组态间最多只允许有两个轨道是不同的。这条定则很易于理解,因为在原子哈密顿量(1.23)中,只有单电子算符和双电子算符两类算符。比如,d^5 和 d^3s^2 就是可能有相互作用的两个组态。说到这里,有必要举出一个表面上看与这个定则并不相符的实际例子来解释一下其中的道理。人们在实际计算中发现,由三组态 $d^5+d^3s^2+d^2sp^2$ 计算,可以得到这样一些原子本征态,在这些原子本征态中,所有这三个组态的混合系数均不为零。这个事件就有点儿奇怪了:有心人立刻就会发问,在组态 d^2sp^2 与组态 d^5 之间相差了三个轨道,它们怎么能混在一起呢? 原来,这其中的道理是这样的:诚然,在组态 d^2sp^2 与组态 d^5 之间是不可能有直接的相互作用的;但是,在组态 d^2sp^2 与组态 d^3s^2 之间却存在着直接的相互作用,而在组态 d^5 与组态 d^3s^2 之间也存在着直接的相互作用。于是,组态 d^3s^2 便成了联系其他两者的一个桥梁,出现上述现象。可以想见,这种非直接的组态相互作用当然一般要比直接的来得还要小。另一方面,我们看到,两组态间相互作用大小的决定因素之一是它们能量(可由各自的平均能量算出,将来我们会给出相应的算法)的间隔(由二阶能量微扰表达式可清楚看到:该间隔越大,组态相互作用越小)。记得,我们曾经在 05 节中说过“除了一些很特殊的条件使得实际的电子相关效应甚弱而让两电子间的各种磁相互作用的效应可以偶尔地在微扰计算中得以显现之外”这类的话。现在,我们终于可以申明:组态混

合，或者说，组态相互作用正是计及电子相关效应的一个手段(所谓“相关”，正是由中心场近似所引发的将原子中的电子看成一个个彼此没有相互作用的独立粒子这种近似观念的对立物)。所谓“很特殊的条件”，正是指上述那些定性和定量的约束所导致的不利于很强的组态相互作用出现的具体环境。

第五，也是我们在这里集中讨论组态这个概念的最后一条，要给出判断组态能量高低的一般根据。由于考虑到只接触过初等原子物理的人们可能并不熟悉诸如“电子相关”“组态混合”或“组态相互作用”等概念，所以我们在第三、第四两条中用了很大的篇幅去强调原子能级的组态混合表示的正当性和必然性，而在这里我们要退回来说，毕竟组态可以标识一群能级的位置，尽管是在中心场近似之下，况且在计算组态相互作用的实践中也需要事先知道所涉及的各组态能量的相对位置。所以，我们想在这里以组态能量高低的讨论作为结束。前已谈到，尽管在多电子原子中的电子旋轨函数的主量子数 n_i 与单电子原子中的电子旋轨函数的主量子数 n 的含义不尽相同，但它们有一点却是一致的：都与同一旋轨函数的角量子数 l_i(或 l)一起表示着其各自径向函数的结点数目。我们知道，径向函数的电子云总是以最大的几率分布在其最外一个结点之外(例如，氢原子 3s 轨道约 89%的电子云布居在其第二个结点之外)。所以，当 l_i 已定时，n_i 越大，则能量 E_i 越高。当然，为了得到这个结论，需要首先确认一个前提条件：即在上述变化中，内部各个结点的位置应是大体不变的。实际上，这个前提条件是得到满足的。为了说清这一点，让我们看看氢原子的情况：氢原子径向函数的结点是由联属拉盖尔多项式决定的，而该多项式恰恰具有这个特点。随便举出如下三例，一看就清楚了。氢原子 2s 轨道的结点在 $r=2$ 处，而 3s 轨道的第一个结点在 $r_1\approx1.9$ 处(第二个结点在 $r_2\approx7.1$ 处)；3p 轨道的结点在 $r=6$ 处，而 4p 轨道的第一个结点在 $r_1\approx5.5$ 处(第二个结点在 $r_2\approx14.5$ 处)；4d 轨道的结点在 $r=12$ 处，而 5d 轨道的第一个结点在 $r_1\approx10.9$ 处(第二个结点在 $r_2\approx24.1$ 处)。这个特点依然在多电子原子的电子轨函数的径向函数那里大体维持着。可见，n_i 仍是决定一个电子状态能量高低的主要因素，但已经不是唯一因素了。在多电子原子中，n_i 要与 l_i 一起组成 n_il_i 共同决定一个电子状态下能量 E_i 的高低了(这是人们经常在支壳层中而不是在壳层中说事儿的基本原因)。人们曾将单电子原子的能量仅依赖于 n 而与 l 无关的现象称为“偶然(对于 l)简并”，后来人们又用数学上的群论解释了这种简并。其实，从物理上去看，这个事件颇为明朗。在多电子原子中，这种简并的破除应归结为：n_i 同而 l_i 不同的两个轨函数对于原子核实的贯穿程度不同。l_i 越小，贯穿越甚，所能“看”到的有效核电荷数越大，于是能量越低。谈论到此处，应该进一步提及的是，在多电子原子中，电子(旋)轨函数能量对于其量子数 n_i 和 l_i 的依赖程度均比在单电子原子中时为甚。比如，前已阐明，对于一个轨函数而言，当其 l_i 已定时，n_i 越大，则其径向函数的结点数目(n_i-l_i-1)越多，电子云最可几

分布越向外移。事情至此，这是在多电子原子中和在单电子原子中造成主量子数较大的轨函数（当其角量子数一定时）能量较高的共性；其实，对于在多电子原子中的轨函数而言，还有其特殊性：那就是，随着电子云最可几分布的移动，由于其他电子的屏蔽效应，这个电子所实际“看”到的有效核电荷数也在发生变化（这种变化在单电子原子中是没有的），其结果是更加剧了（与在单电子原子中时的情况相比）电子轨函数的能量对其主量子数大小的依赖。上述推理，对于角量子数而言当然也同样适用，前面已讨论过了。在这里，我们想进一步告诉读者，在多电子原子中，如果有两个轨函数 $\varphi_{n_il_i}$ 和 $\varphi_{n_jl_j}$，若 $n_i=n_j$，$l_i>l_j$，那么恒有 $\langle r_i\rangle>\langle r_j\rangle$；相应的对比关系，在单电子原子那里，是正好倒过来的。想来读者都是熟知类氢原子的解析波函数的，不妨做个练习，所得结果当是

$$\langle r\rangle_{nl}=\frac{1}{2Z}[3n^2-l(l+1)]$$

可见，在类氢原子那里，当 n 不变时，的确是 l 越大，$\langle r\rangle_{nl}$ 越小的。不难想到，这个现象仍导源于在多电子原子中其他电子对所论电子的屏蔽作用：在多电子原子中，一个电子的 l 越小，它对其他电子构成的总电子云的贯穿越强，因而能“看”到的有效核电荷数越大，于是受到的吸引越强、被束缚得越紧，致使 $\langle r\rangle$ 变小；而在单电子原子中，那个电子无论身处何态，所“看”到的都是那个永恒不变的核电荷 Z。上面的论述是解释组态为什么可用于认知原子能量的基础：在中心场近似下，人们首先得以将原子的状态表为一个个电子状态的积的形式（其后的反对称化并未改变这个基本形式）。以此为基础，只要确认了单个电子状态能量的高低规律，像我们上面刚刚做过的那样，就可以基本确定整个原子不同组态能量高低的规律了。下面，我们就来做这件事。首先从能量高低最容易分辨的组态说起，譬如，按照刚才对一个个电子轨函数能量高低的分析，立刻就会正确无误地判断出组态 $1s^22s^23d$ 的（平均，下略）能量肯定会高于组态 $1s^22s^23p$ 的能量，而低于组态 $1s^22s^24s$ 的能量（人们想到了，毕竟主量子数才是决定电子轨函数能量从而组态能量的主要因素）。然而，当沿着元素周期表中各元素的排列次序往下走，人们心怀同一判据去写钾原子$_{19}$K 基组态的时候，会顺手写出组态 $1s^22s^22p^63s^23p^63d$。这次，他们却错了。事实上，在原子钾$_{19}$K 这里，组态 $1s^22s^22p^63s^23p^64s$ 的能量比组态 $1s^22s^22p^63s^23p^63d$ 的能量更低。事情到此还没有结束，如果我们沿着原子钾$_{19}$K 的等电子序列（即电子个数取定而原子序数依次变大的原子-离子序列）依次向下走，将会发现：到$_{20}Ca^+$那里，基组态仍维持在 $1s^22s^22p^63s^23p^64s$ 没变；但到了$_{21}Sc^{2+}$那里，基组态却又跳回到了 $1s^22s^22p^63s^23p^63d$。讲到这里，可能有的人已经不耐烦了。他们也许会说，太混乱了，在这一串串儿乱事之间总得说出个道道儿来呀！下面，我们就试着解释一下其中的道理。首先，在多电子原子这里，各个电子轨函数的主量子数 n_i 和角量子数 l_i 在决定其能量高低的机制上并不相同：n_i 首

先靠的是它的不同所导致的轨函数中径向函数电子云最可几分布的移动,其次才是移动后所引发的轨道贯穿效应的变化;而 l_i 则完全依靠它的不同所导致的轨道贯穿效应的变化(在单电子原子中,不存在轨道贯穿,于是能量也就与 l 无关)。所以,我们总是坚持认为,主量子数还是决定一个轨函数能量高低的主要因素。但在上面的例子中,在轨函数 3d 和 4s 之间,主量子数相差 1 而角量子数相差 2。现在要问,把它们分别放入具体的组态环境中以后,相应组态的能量孰高孰低。这个任务对于定性的论理而言,的确有点儿难了。定性的论理所能告诉人们的只能是:如何理解上述事件;至于想知道该事件在何时发生,就只能乞灵于定量计算了。我们可以就此问题同时给出彼此等价的两种说法:其一是,正如我们刚刚强调过的那样,l_i 对能量的影响完全依靠它的不同所导致的轨道贯穿效应的变化。可是,必须注意到,这贯穿效应的大小并不是由该电子单方面决定的,而是由贯穿和被贯穿两方面决定的。因此,在了解贯穿效应的大小时,除了要掌握贯穿电子这方面外,还必须掌握被其贯穿的其他电子的情况。在组态 $1s^22s^23d$ 和 $1s^22s^24s$ 的情形中,除了价电子 3d 或 4s 之外,其余的核实电子 $1s^22s^2$ 均被原子核紧紧束缚着而远离它们,因此,不管它们的形状怎样,都很难贯穿到核实里边去,于是贯穿效应必定很小,l_i 的不同也就不能在决定能量的事件中发挥明显的作用了。当同类的事情到了原子钾$_{19}$K 的两组态 $1s^22s^22p^63s^23p^63d$ 和 $1s^22s^22p^63s^23p^64s$ 这里时,情况就发生变化了,尽管同是那两个价电子 3d 或 4s,但是将要被它们贯穿的主要已经不是 L 层($n=2$)电子,而是 M 层($n=3$)电子了。因此它们的贯穿效果必然大大增强。这时,小 2 的角量子数同大 1 的主量子数相比,在决定组态能量的竞争中孰重孰轻就很难讲了。果然,事情在$_{19}$K 这里发生了类氢逆转。现在该讨论$_{19}$K 的等电子序列了。首先不难想到,随着核电荷数的增加,原子核对内层电子束缚的变紧将比对外层电子束缚的变紧来得更甚,也就是说,尽管表面上看同是那两个组态并没有变,但是价电子已经越来越难以有效贯穿核实电子了。因此可以断言,终将在该等电子序列的某点之后事情发生类氢回转。果然,类氢回转在$_{21}$Sc^{2+}那里及其以后发生了。下面,再用第二种说法简单解释一下上述事件。其实,在上面的讨论中,我们一再使用"类氢"这个术语,就已经暗示了问题的性质。记得,我们在刚开始论述中心场近似的由来时,曾在方程(1.27)中指出过,当所考察的电子与核间的距离 r_i 同其他电子与核间的距离相比很大的时候,它在原子中所感受到的势能函数将趋向一个类氢极限 $-(Z-N+1)/r_i$。先看在诸如 $1s^22s^23d$ 和 $1s^22s^24s$ 这些组态中的情形,这时的 3d 和 4s 电子很好地满足了上述条件,所以这两个轨函数在上述各自的组态中的能量应有很好的类氢行为,即 l_i 对它们能量的影响很弱;到了$_{19}$K 的组态 $1s^22s^22p^63s^23p^63d$ 和 $1s^22s^22p^63s^23p^64s$ 那里,电子 3d 或 4s 与核间的距离 r_i 与 M 层的那 8 个电子与核间的距离相比已经不是压倒性的大了,这时它们在原子中所感受到的势能函数与相应的类氢极限之

间必有可观的差别，结果到底如何，只能靠实算来决定了（结果表明，类氢逆转果然发生了）。现在转向$_{19}$K 的等电子序列，随着原子序数 Z 的增加，相应离子中的核吸引场（注意，那是典型的中心场）愈来愈大（试想，当我们把事情推向极端，考虑 $Z\to\infty$时，整个电子间的相互作用项均可忽略了），各个电子尤其是价电子所感受到的势能函数的类氢性质将愈加凸显，如此走下去，终将发生类氢回转。实际上，很快地，从$_{21}Sc^{2+}$开始，这种回转就发生了。在看了上述两种说法之后，人们很可能会说："你们说的其实是一回事儿呀！"对此，我们的回答是："Yes，you've got it."

与上述论理相对照，我们也曾看到如下说法："……电子究竟先填入 3d 还是先填入 4s 则不一定。这是由于 4s 比 3d 的 n 大，致使轨道远了，故在一些区域中，4s 壳层的能量低于 3d 壳层的能量，故电子先填入 4s[24]。"这里，我们提请读者自己判断这段话是否符合实际、是否真有道理。

07-11　角动量耦合条件和耦合方案

在 Slater-Condon 构想中，居于核心地位的是中心场近似，因而确认组态便是找寻原子能级的开端（能级的组态混合表示当然也必须从确认组态开始）。前已谈到，一般说来，一个组态所对应的是中心场近似下的一群能级。因此，为了得到其中的一个个能级，还必须找寻可以区分和标识能级的物理量。找寻这些物理量的标准当然是，它们最好是守恒量。但是，我们已经知道，严格说来，除了宇称 π 以及 $\vec{J}$ 的平方 $\vec{J}^2$ 和它的 z 分量 J_z 之外，孤立原子已经再也没有其他的守恒量（哈密顿量自身当然不必说）了。不得已而求其次，我们只好去找寻近似的守恒量了。仔细观察原子哈密顿量(1.23)，撇开各个电子的动能和各个电子在核的中心库仑场中的势能不论，其余两项则成了人们关注的焦点：一个是各个电子的旋轨相互作用项，另一个是两两电子间的库仑排斥项。我们曾经在 05 节中说过，"电子自旋与其自身轨道间的磁相互作用的大小与电子在近核区所实际看到的核电荷数的 4 次方成正比"。可见，当原子序数 Z 不大，或者当只关心外层电子的行为时，电子的旋轨相互作用项在决定原子能量的竞争中就显得不重要了。若因此暂且略去这一项，再去考察原子哈密顿量(1.23)的剩余各项，就会立即发现，原子的总轨道角动量 $\vec{L}=\sum_{i=1}^{N}\vec{l}_i$的平方 $\vec{L}^2$ 和原子的总自旋角动量 $\vec{S}=\sum_{i=1}^{N}\vec{s}_i$的平方 $\vec{S}^2$ 均成了近似的守恒量，相应的量子数 L 和 S 就成了近似的好量子数。对于前者的物理解释是，当不考虑旋轨相互作用项而只剩下静电库仑相互作用之后，全部电子（的轨道运动）作为一个整体已经没有任何外力矩的作用；对于后者的物理解释是，这剩余的原子哈密顿量已与电子自旋完全无关。不要忘记，我们找寻这些守恒的或近似守恒的物理量的目的只有一个，就是打算用它们来区分和标识原子的能量。

于是，我们必须物理地考察一下，利用它们是否可以达此目的。

先看 L：让我们半经典地考察 L 取值的不同对于原子能量的影响。当一个组态取定之后，即意味着各个电子的轨道角量子数 $\{l_i \mid i=1,2,\cdots,N\}$ 均已取定。这时，L 取值的不同只意味着这些电子轨道角动量之间夹角的不同；注意到在经典轨道概念下，电子运动的平面总是垂直于其角动量的（量子力学的电子云分布仍然富集在垂直于其角动量的平面附近），于是电子轨道角动量间夹角的不同又意味着两电子的电子云分布间相对距离的不同。可见，L 取值的不同必将影响电子间的库仑排斥的大小。

再看 S：S 取值的不同只能表示自旋取向相同的电子数目的变化。我们在讨论电子的交换反对称性时已经阐明，只是由于粒子的全同性原理使然（并不是由于任何力的作用），就造成在自旋取向相同的电子之间出现了在空间中彼此躲开的倾向。于是，自旋取向相同的电子数目的变化必将导致电子之间在空间中彼此躲开效应的变化（自旋取向相同的电子数目愈多，电子之间在空间中彼此躲开的效应愈显），这才使得而后的电子间的库仑排斥相互作用的大小发生变化（由于自旋取向相同的电子间已经事先躲开了，而后的电子间的库仑排斥相互作用就变小了）。注意，由于这里定性的讨论只论及了在一个组态之内“自旋取向相同的电子数目的变化”这个单一因素，所以相应的结论也就只能适用于在一个组态之内各谱项依 S 的不同所做分类平均这一层级，并不能保证每个 ^3L 的能量都低于对应的 ^1L 的能量。

为了使读者对于上述论理有一个生动的印象，我们在此给出一组来自原子钛的二价正离子 $_{22}\mathrm{Ti}^{2+}$ 光谱实验的激发态能级数据（以 cm^{-1} 为单位）。采用 LS 耦合中心场近似理论表示，看到在激发组态 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d4p$ 之内 6 个 LS 谱项的实验数据如下（以基态 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2\,{}^3F_2$ 能量为零点）：$E(^1D)=75197$，$E(^3D)=77253$，$E(^3F)=77846$，$E(^3P)=80986$，$E(^1F)=83117$，$E(^1P)=83796$。

观察这些数据，首先我们看到，当 L 依次取值为 1，2，3 时，$E(^3L)$ 依次分别低于、高于、再低于对应的 $E(^1L)$。于是，人们很容易猜想到，这些谱项的能量 $E(^{2S+1}L)$ 可由下式予以表示：

$$E(^{2S+1}L)=\bar{E}+E_{\mathrm{dir}}(L)-(-1)^{-L+S}E_{\mathrm{ex}}(L)$$

其中，$\bar{E}$ 为与组态平均有关的能量，而 $E_{\mathrm{dir}}(L)$ 和 $E_{\mathrm{ex}}(L)$ 分别为依赖于 L 值的 3d 和 4p 两个外层电子的库仑直接和库仑交换相互作用能。由此，易得

$$\bar{E}+E_{\mathrm{dir}}(L)=\frac{1}{2}\left[E(^1L)+E(^3L)\right]$$

$$E_{\mathrm{ex}}(L)=-\frac{1}{2}(-1)^{L}\left[E(^1L)-E(^3L)\right]$$

据此两式得

$$\bar{E}+E_{\mathrm{dir}}(P)=82391,\quad \bar{E}+E_{\mathrm{dir}}(D)=76225,\quad \bar{E}+E_{\mathrm{dir}}(F)=80481$$

$$E_{\mathrm{ex}}(P)=1405,\quad E_{\mathrm{ex}}(D)=1028,\quad E_{\mathrm{ex}}(F)=2635$$

可见,不论是观察 $\bar{E}+E_{\mathrm{dir}}(L)$,还是观察 $E_{\mathrm{ex}}(L)$,两电子角动量间夹角既非零亦非 π 的 D 态能量均明显小于其他两态能量。这一事实足以证明上述关于 L 的取值影响原子能量的论理是完全正确的。

其次,我们来考察在一个组态之内,电子的交换反对称性排开是怎样影响原子的能量的。首先注意到,电子的交换反对称性排开效应并没有大到可以促使每个 $E({}^3L)$ 均低于对应的 $E({}^1L)$ 的程度,而是以下述统计平均的形式反映出来:若算得 S 不同取值之下的平均能量

$$\bar{E}(S)=\frac{\sum_L (2L+1)E({}^{2S+1}L)}{\sum_L (2L+1)}$$

则恒有

$$\bar{E}(S=1)<\bar{E}(S=0)$$

由以上给出的 6 个实验数据,果然可以算得 $\bar{E}(S=1)=78276<\bar{E}(S=0)=80613$,表明所设想的规律是正确的。

最后,借此机会,我们想利用这里可以提供的一个实例具体演示一下此前一再说起的关于组态相互作用如何影响原子能级结构的问题。可能有人心里一直在问:"在此例中,你为什么特意把${}_{22}Ti^{2+}$的数据拿来说事儿,为什么不用${}_{20}Ca$的相应数据呢?"对此,我们的回答是:因为由${}_{22}Ti^{2+}$的光谱实验数据所做的 LS 耦合中心场近似理论表示应该明显优于由${}_{20}Ca$的光谱实验数据所做的 LS 耦合中心场近似理论表示。简言之就是,相比于${}_{20}Ca$,中心场近似能更好地适用于${}_{22}Ti^{2+}$的实际。为什么呢?因为${}_{22}Ti^{2+}$比${}_{20}Ca$多了两个核电荷,于是,在${}_{22}Ti^{2+}$这里,具有中心场性质的核势能,$\sum_i \frac{22}{r_i}$ 比在${}_{20}Ca$那里的核势能 $\sum_i \frac{20}{r_i}$ 明显增强了。所以,导源于中心场近似的对于原子能级的单组态理论表示在${}_{22}Ti^{2+}$这里肯定会比在${}_{20}Ca$那里更符合实验。

为了证明上述猜想,我们给出来自${}_{20}Ca$光谱实验的标称为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d4p$ 组态下 6 个 LS 谱项的实验数据如下(以基态 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2\ {}^1S_0$ 能量为零点):$E({}^3F)=35831$,$E({}^1D)=35835$,$E({}^1P)=36732$,$E({}^3D)=38232$,$E({}^3P)=39338$,$E({}^1F)=40538$。对比于${}_{22}Ti^{2+}$中的相应数据,在这组数据中最明显的不同之处在于,${}^3P$ 的能量竟然高于 ${}^1P$ 的能量。由前面对${}_{22}Ti^{2+}$数据的定量分析可知,只要对原子能级采用单组态(3d4p)近似描写,就完全解释不了这一事件!这就迫使我们不得不倒查:在${}_{20}Ca$中,是否会有一个组态,它与 3d4p 组态中的 P 项存在着强烈的相互作用。果然,我们在标称为组态 3d4p 的 ${}^3P$ 项和 ${}^1P$ 项的近处分别发现标称为组态 4s5p 的

^3P 项和 ^1P 项，它们的实测能量分别为 $E(4s5p\,^3P)=36565$，和 $E(4s5p\,^1P)=41679$。

于是，在两组态近似下，具有确定近似好量子数 L 和 S 的原子的任一能态可表为如下的线性组合（令 $\psi_1=\psi(3d4p\,^{2S+1}L)$，$\psi_2=\psi(4s5p\,^{2S+1}L)$，设 $\langle\psi_i|\psi_j\rangle=\delta_{ij}$）：

$$\Psi(^{2S+1}L)=c_1\psi_1+c_2\psi_2,\quad |c_1|^2+|c_2|^2=1$$

将其代入薛定谔方程

$$H\Psi=E\Psi$$

然后，分别用 ψ_1^* 和 ψ_2^* 左乘该方程两端后又做积分，可得如下矩阵方程

$$\begin{pmatrix}H_{11} & H_{12}\\ H_{21} & H_{22}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\ c_2\end{pmatrix}=E\begin{pmatrix}c_1\\ c_2\end{pmatrix}$$

令单组态近似下 $E(3d4p\,^{2S+1}L)$ 的理论计算值为

$$A=H_{11}=\int\psi_1^*H\psi_1\,\mathrm{d}\tau$$

单组态近似下 $E(4s5p\,^{2S+1}L)$ 的理论计算值为

$$B=H_{22}=\int\psi_2^*H\psi_2\,\mathrm{d}\tau$$

两组态近似下在谱项 ^{2S+1}L 之内的组态相互作用计算值为

$$C=H_{12}=H_{21}=\int\psi_1^*H\psi_2\,\mathrm{d}\tau$$

则该矩阵方程的表示简化成

$$\begin{pmatrix}A-E & C\\ C & B-E\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\ c_2\end{pmatrix}=0,\quad |c_1|^2+|c_2|^2=1$$

这一方程有非零解的充要条件为，行列式

$$\begin{vmatrix}A-E & C\\ C & B-E\end{vmatrix}=0$$

由此关于 E 的二次方程 $(A-E)(B-E)-C^2=0$ 解得的两个根，即本薛定谔方程的两个本征值，亦即在两组态近似下对实验两能级的表示为

$$E^{\pm}=\frac{(A+B)\pm[(A+B)^2-4(AB-C^2)]^{1/2}}{2}$$
$$=\frac{A+B}{2}\pm C\left[\left(\frac{A-B}{2C}\right)^2+1\right]^{1/2}$$

可见，$E^{\pm}$ 中的大者比 A、B 中的大者还大，即 $E^{+}>\max(A,B)$；$E^{\pm}$ 中的小者比 A、B 中的小者还小，即 $E^{-}<\min(A,B)$。

于是，人们将上述普遍的规律物理地总结为：组态相互作用致使原子的能级相比于单组态的理论计算值又相互地排开了（实际上，上述规律并不仅限于相互作用中的两个组态，以后将会看到一些其他例子）。

我们设想强组态相互作用的情况，即当 $\left|\frac{A-B}{C}\right|\ll1$ 时，于是有 $E^{\pm}=\frac{A+B}{2}\pm C$。

由此得

$$\begin{cases} C=\dfrac{E^+-E^-}{2} \\ A+B=E^++E^- \end{cases}$$

对于^3P项，已知实验值，$E^+=39338$，$E^-=36565$，可算得$C=1387$，$A+B=75903$。又由强相互作用条件$\left|\dfrac{A-B}{C}\right|\ll 1$，若假设$\dfrac{A-B}{C}=0.1$，则有$A-B=139$，于是可算得$A=38021$，$B=37882$。

对于^1P项，已知实验值，$E^+=41679$，$E^-=36732$，可算得$C=2474$，$A+B=78411$。又由强相互作用条件$\left|\dfrac{A-B}{C}\right|\ll 1$，若假设$\dfrac{B-A}{C}=0.1$，则有$B-A=247$，于是可算得$A=39082$，$B=39329$。

总结起来，由上述粗略估计所反推的理论结果应是

$$E(3\text{d}4\text{p}^3P)=A(^3P)=38021<E(3\text{d}4\text{p}^1P)=A(^1P)=39082$$

$$E(4\text{s}5\text{p}^3P)=B(^3P)=37882<E(4\text{s}5\text{p}^1P)=B(^1P)=39329$$

可以看出，在这两个组态中，各自谱项理论计算能量的对比其实仍然遵循着单组态描写固有的规律没有改变；人们对于能级结构认知上的困惑往往导源于对于实验能级所做的单组态标识上。举例来说，当我们把^3P项下的一组数据：$E^+=39338$，$A=38021$，$B=37882$，$C=1387$，代入矩阵方程

$$\begin{pmatrix} A-E & C \\ C & B-E \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}=0$$

中的任一方程，加上归一化条件$|c_1|^2+|c_2|^2=1$，可解得$c_1=0.724$（稍大于$1/\sqrt{2}$），$c_2=0.689$（稍小于$1/\sqrt{2}$）。由于毕竟有$|c_1|>|c_2|$，人们就把实验能级$E^+=39338$归之于$E(3\text{d}4\text{p}^3P)$的名下了；其实，在原子能态$\Psi(E^+,{}^3P)$中竟有小一半儿的成分属于$\Psi(4\text{s}5\text{p}^3P)$。

总结起来，在前面的讨论中，我们做了两件事：一是找到了两个近似的好量子数L和S，并且阐明了它们成为近似好量子数的物理条件（当原子中两两电子间的库仑相互作用明显大于各个电子的旋轨相互作用从而可将后者暂且忽略时，注意，在上述条件下，这两个量子数的“好”度远在组态量子数$\prod_i(n_il_i)^{w_i}$之上，我们在上例中已经清楚地演示了这一点）；二是论证了它们作为可用以区分和标识原子能级的资格，即澄清了由于它们的不同导致原子能量变化的物理机制（最后插入的有关组态相互作用效应的讨论毕竟只是为解释谱项能量$E(^{2S+1}L)$的某些规律服务的）。话说到此，我们终于可以宣称，本书向读者阐明了LS耦合：$\vec{L}=\sum_{i=1}^{N}\vec{l}_i$，$\vec{S}=\sum_{i=1}^{N}\vec{s}_i$，$\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}$。由于上述问题涉及原子结构的核心领域，所以把它们弄明白

是非常重要的。正是由于这些问题的重要性，在 Cowan 的书中，他特意把在实际原子中两电子间的库仑相互作用与各电子的旋轨相互作用的谁大谁小称为 coupling condition，而把人们因耦合条件的不同而采用的相应方案称为 coupling scheme。由此说来，自然可以想象，一旦实际原子的耦合条件变成"电子的旋轨相互作用明显大于两电子间的库仑相互作用"，就必须采用另一种耦合方案了，人们称该方案为 jj 耦合：既然各个电子的旋轨相互作用很强（而电子间的库仑相互作用相对较弱），那么就应该首先把它们耦合起来，$\vec{j}_i=\vec{l}_i+\vec{s}_i$，$i=1,2,\cdots,N$，以得到在该耦合条件下的近似好量子数 j_i，旨在计算电子旋轨相互作用因 j_i 的不同而不同的能量（观察旋轨相互作用项 $\xi_i(r_i)\vec{l}_i\cdot\vec{s}_i$，撇开其中的径向因子 $\xi_i(r_i)$不论，因为此间的 l_i 已取定，而 $s_i=1/2$，于是 $\vec{l}_i\cdot\vec{s}_i$的大小只取决于这两个矢量间的夹角，而 j_i 值的不同所反映的正是这个夹角的不同）。最后，完成操作 $\vec{J}=\sum_{i=1}^{N}\vec{j}_i$以得到好量子数 J，给出 jj 耦合方案下的谱项 $\left(\prod_k j_k\right)_J^{o(\text{if}\pi=-1)}$ 标记。这里，应该明确指出，不论采用哪种耦合方案，在严格好量子数 J 的每一个特定取值之下所包容的谱项个数（这个个数当然是有限的）都是一样多的。用量子力学的标准语言表述就是：改变基函数所对应的酉变换并不改变基函数的个数。不仅如此，而且只要完整保留着方程(1.23)中的全部相互作用项（最终并不因为谁弱就舍弃它），那么采用不同耦合方案计算所得到的能级位置就都是一样的。因为在不同方案下的角动量耦合过程中，人们所改变的只是各基元角动量间耦合的次序，并没有丢掉任何东西。容易设想，假如旋轨相互作用真的为零，那么 L 和 S 就真的成为严格的好量子数了，这时，原子能量将必然因不再与 J 有关而出现对 J 的简并；同理，一旦电子间的库仑相互作用真的为零了，那么每个电子的总角动量量子数 j_i 也就真的成为严格的好量子数了，这时，原子能量也将必然因不再与 J 有关而出现对 J 的简并。可见，不管是在哪种耦合方案之下，角动量耦合的最后一步都是为了反映相应的耦合方案所认定的比较次要的相互作用对于原子能量的贡献。还应当注意，既然这里谈到了基函数，就要区分基函数个数的两种情况：一种是有限基，即基函数的个数是有限的，像在这里所谈到的情况这样；另一种是无限基，即基函数的个数原则上是无穷多的，像在组态相互作用的计算中就会遇到的情况那样。在这种有限基的情况下，不管采用哪种基函数（对应于不同的耦合方案），只要维持相互作用各项不变，那么计算所得到的能级个数和能级位置就都是一样的。在这种情况下，耦合方案选择的好坏只影响到能级标识的确切程度（如果所选耦合方案比较符合耦合条件的实际，就会很容易地在基函数混合中找到那个混合系数绝对值突出大的基函数作为该能级的标识）以及而后在物理解释上的方便程度。但在那种无限基的情况下，基选择好坏的影响就大了。试想，本来原则上基函数的个数

就是无穷多的，实战中只能勉为其难地从中选出有限个，一旦基选择得不妥，那么就难免出现人家以少胜我多(胜在所用的基函数个数虽少，但所算得的能级位置反而更准上面)的事情。现在，再把话题重新拉回到角动量耦合问题上来。我们已经一再说过，原子的实际情况是千差万别的，因此上述两种极端的耦合方案经常并不能很好地反映具体的耦合条件。这两种耦合方案的共同特点是，都没有仔细地一个个电子(当考察旋轨相互作用时)或一对对电子(当考察库仑相互作用时)地分析和处理两种相互作用的相对大小；如果这样做了，就会产生各种中间耦合方案，在此就不一一列举了。我们对此不作为的原因固然有避繁琐的考虑，但更重要的原因是，既然经常地大量地出现怎样耦合所得到的量子数都不怎么好的现象，那么就选定一种(如 LS 耦合)耦合方案去计算好了，若它们真的不好，其影响所及(有如上述)也只是使原子能态将由它们的某种混合而不是它们的纯态来表示罢了(即所得能级在标识上的模糊)，并不影响计算所得能级的位置。事实上，在原子范畴内，十分罕见耦合条件很好满足 jj 耦合要求的环境，因此 LS 耦合就成为计算原子能级时最常用的耦合方案了。

在角动量耦合问题上，到此，本来应该结束了，但是，作为一个负责任的学人，我总觉得下面的话还得说。在我们国家出版的作为高等学校本科生教材的“原子物理学”(如文献[24])一书中，在谈及 LS 耦合和 jj 耦合时，赫然写下了如下一段文字：“氦原子中两个电子各有其轨道运动和自旋运动。由前几章的讨论已知，这四种运动都会引起磁相互作用。代表这四种运动的量子数可以写成 l_1, s_1, l_2, s_2。四个量子数的组合只有六种，因此，这四种运动之间可以有六种相互作用，它们分别标记如下：$G_1(s_1s_2)$、$G_2(l_1l_2)$、$G_3(l_1s_1)$、$G_4(l_2s_2)$、$G_5(l_1s_2)$、$G_6(l_2s_1)$，这里 G_1 代表两个电子的自旋的相互作用，G_3 代表一个电子的轨道运动和它自己的自旋间的相互作用，G_5 是一个电子的轨道运动和另一个电子的自旋的相互作用，其余类推。这六种相互作用强弱是不同的，而且在不同原子中情况也不一样。从物理上来考虑，一般说来，G_5 和 G_6 这两个相互作用是较弱的，故可以忽略，而主要考虑其余四种相互作用。这里不妨讨论两种极端的情形。一种是 G_1 和 G_2 占优势，即两个电子自旋之间作用很强，两个电子轨道运动之间作用也很强，那么两个自旋运动就要合成一个总的自旋运动，即 $\vec{s}_1+\vec{s}_2=\vec{S}$，同样两个轨道角动量也要合成一个轨道总角动量，即 $\vec{l}_1+\vec{l}_2=\vec{L}$，然后轨道总角动量再和自旋总角动量合成总角动量，即 $\vec{S}+\vec{L}=\vec{J}$。由于最后是 $\vec{S}$ 和 $\vec{L}$ 合成 $\vec{J}$，故称此种耦合过程为 L-S 耦合。另一种是 G_3 和 G_4 占优势，也就是电子的自旋同自己的轨道运动的相互作用比其余几种要强，这时电子的自旋角动量和轨道角动量要先合成各自的总角动量，即 $\vec{l}_1+\vec{s}_1=\vec{j}_1$ 和 $\vec{l}_2+\vec{s}_2=\vec{j}_2$，然后两个电子的总角动量又合成原子的总角动量，即 $\vec{j}_1+\vec{j}_2=\vec{J}$，这

种耦合方式就被称为 j-j 耦合。”

老实讲，在我们中国的教科书中明载着这样一段文字，我还是因同自己的学生发生争论之后才知道的。读者只要将本书的论述与上面这段文字两相对照后即不难发现，两者之间存在如下原则性的差别：从本书开篇以来，我们已经一再强调，“物理分析的要旨是抓住对象体系内最主要的相互作用，并且密切注视它们在不同具体条件下的消长规律及其演变结果”（见本书 04 节）。依此原则，我们说，在原子物理的范畴之内，只需关注两类相互作用，一类是（其中包括发生在核与各个电子之间的和发生在两两电子之间的）静电库仑相互作用，另一类是（其中包括发生在各个电子的自旋与其自身轨道间的和发生在两两电子轨道之间或两两电子自旋之间或其中一个电子的自旋与另一电子轨道之间的）磁相互作用。在 05 节的讨论中，我们已经指出，在上述四种磁相互作用中，由于电子的自旋与其自身轨道间的磁相互作用的重要性远胜于两两电子轨道之间或两两电子自旋之间或其中一个电子的自旋与另一电子轨道之间这三种磁相互作用，于是可以在一般的非精算原子结构理论中只保留最前一种磁相互作用而将后三种同时予以舍弃（详见第二章 014 节的专论）。这样处理的结果自然是，当在一个实际的原子中讨论角动量耦合方案时，人们当然要去考察在两两电子之间的静电库仑相互作用和各个电子的自旋与其自身轨道间的磁相互作用这两类具体而明确的相互作用之间的孰大孰小问题，这就是 Cowan 在他书中所一再强调的由实际原子具体的 coupling condition 决定人们应该采用的 coupling scheme 的基本逻辑。我们所见到的世界上所有关于原子物理的著作，不论它们的深浅层次和所面对的读者对象如何，也都无一例外地如此阐释角动量耦合问题。相比之下，在我国的这本书中，电子间的库仑静电相互作用完全被排除在讨论角动量耦合问题的视野之外，只谈“四种运动都会引起的磁相互作用”。这样，就取消了讨论角动量耦合问题的基本依据；相应地，在排除了电子间的库仑静电相互作用之后再去考察原子内部的耦合条件时，就会不可避免地臆想出与原子的实际完全不相符合的判断来。首先，我们看到，书中说“从物理上来考虑，一般说来，$G_5(l_1s_2)$ 和 $G_6(l_2s_1)$ 这两个相互作用是较弱的，故可以忽略……”。我们要问，“一般说来”，它俩较谁为弱？比其他磁相互作用弱，对吗？当然不对。我们将在第二章 014 节中证明，一般说来，即当 Z 不很大或虽然 Z 很大但只需考虑外层电子角动量耦合时，所有磁相互作用均处在很低的（较之电子间的静电相互作用）同一数量级水平之上。特殊说来，即使当电子所能“看”到的有效核电荷数 Z_{eff} 愈来愈大时，G_5 和 G_6 也是同 $G_1(s_1s_2)$ 和 $G_2(l_1l_2)$ 一道以 Z_{eff}^3 的速率增大的。可见，无论从物理上如何考虑，先行忽略 G_5 和 G_6（与此同时却偏爱地保留着 G_1 和 G_2）的做法都是没有任何事实依据的。接着，我们看到，书中在强行忽略 G_5 和 G_6 从而认为扫除了立论的障碍之后往下说道：“一种是 G_1 和 G_2 占优势，即两个电子自旋之间作用很强，两个电子轨道运动之间

作用也很强……故称此种耦合过程为 L-S 耦合；另一种是 G_3 和 G_4 占优势，也就是电子的自旋同自己的轨道运动的相互作用比其余几种要强……这种耦合方式就被称为 j-j 耦合。”诚然，我们应该承认，假如作为两电子自旋间磁相互作用的 $G_1(s_1s_2)$和作为两电子轨道间磁相互作用的 $G_2(l_1l_2)$都比各电子的自旋与其自身轨道间的磁相互作用 $G_3(l_1s_1)$和 $G_4(l_2s_2)$强得多，那么的确也应该采用 LS 耦合方案。可是，问题在于，在原子世界里并没有这个“假如”！事实上，对于任何原子体系而言，在任何条件之下，两电子自旋间的磁相互作用和两电子轨道间的磁相互作用都不会在大小上相对于电子的自旋与其自身轨道间的磁相互作用“占优势”(详见第二章 014 节的讨论，讨论的结果是：对于轻原子而言，所有磁相互作用均很小地处在同一数量级；而随着核电荷数的增大，电子的自旋与其自身轨道间的磁相互作用则越来越明显地取得对于所有两电子间磁相互作用的优势)；既然如此，LS 耦合怎么会得以成为人们考察原子(能级)结构时最常用的方案了呢？回答的关键恰恰在于：在人们经常遇到的绝大多数原子条件(当 Z 不是很大时；或 Z 虽很大，但又只关心由外层电子所决定的原子结构时)下，电子间的库仑静电相互作用远大于所有磁相互作用(特别是，其中包括了电子的自旋与自身轨道间的磁相互作用)。当忽略了所有磁相互作用之后，在原子内，(除了核与各电子间的静电相互作用外)将只剩下两两电子间的静电相互作用需要考虑。这样，原子的总轨道角动量量子数 L 和总自旋角动量量子数 S 均可被视为很好的量子数(见第一章 06-4 分节中的方程(1.20)，若其中的 $\xi_i(r_i)\to 0$，则 L 就成了严格的好量子数；同理，S 也是如此)，而这正是采用 LS 耦合方案的真正根据。最后，我们还要特别地再次强调指出，把“G_1 和 G_2 占优势”作为采用 LS 耦合方案根据的虚幻看法最容易在初学者的头脑中萌生一个假象：原子的能量之所以同它的总自旋量子数 S 有关，似乎真的可以顺理成章地被解释为电子自旋间磁相互作用的结果，于是他们就很难再接受“库仑交换相互作用”这样的正确概念了。但是，我们却惊奇地看到，同一本书[24]在论及“氦原子的基态”时，又给出了如下一段清醒的表述：“氦原子比氢原子多了一个核外电子，从而多了一个电子的轨道角动量和电子的自旋以及相应的磁矩，由此会产生多种磁的相互作用。但我们要指出，对氦原子的动力学性质起主要作用的是电的相互作用，氦与氢的差异主要来自氦原子中电子间的静电相互作用，……”。既然如此，人们就不得不问个明白了：为什么作者在同一本书中当论及角动量耦合时竟然完全置“电子间的静电相互作用”于不顾而只谈“四种运动都会引起的磁相互作用”呢？难道作者讨论角动量耦合的目的并不是考察“原子的动力学性质”吗？若是，为什么竟将除电子与核间的静电相互作用之外一般说来最重要的动力学源头——电子间的静电相互作用，排除在自己的视野之外呢？若不是，那么作者讨论角动量耦合的目的又是什么呢？

07-12　原子的角动量耦合交换反对称化基函数

开宗明义，本书解决的第一个问题就是原子结构的定义："原子结构就是原子的能级结构"。因此，我们在原子结构研究中的一切努力均应紧紧围绕着原子的能级来进行。于是，用于表示原子能态的基函数与实际的原子能态本身越接近越好。循此路线，我们已经走过了一段路：首先，由中心场近似，我们将原子波函数表为一个个电子旋轨函数的积；其次，考虑到电子的全同性原理，又将已得的积函数按照交换反对称的原则线性地组合起来，得到了原子的反对称化波函数；现在，我们又在 07-11 节中澄清了耦合角动量与原子能量之间的关系。因此，应该讨论原子的耦合反对称化波函数了。从原则上说也是简单的，在组态取定以后，这种波函数就是在积函数的基础上先按已选定的耦合方案将电子旋轨函数组合起来，这里我们仅以两个非同科（即不在同一支壳层中）电子间的耦合为例，将该操作示意如下：

$$
\begin{aligned}
|j_1j_2jm\rangle &= \sum_{m_1=-j_1}^{j_1}\sum_{m_2=-j_2}^{j_2} C(j_1j_2m_1m_2;jm)\,|j_1j_2m_1m_2\rangle \\
&= \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} C(j_1j_2m_1,m-m_1;jm)\,|j_1j_2m_1,m-m_1\rangle
\end{aligned}
\tag{1.44}
$$

上式是做角动量耦合时普遍适用的一般性方程，我们把它用在这里的特指含义为：①在 LS 耦合下，先将两乘积形式的轨函数 $|l_1l_2m_{l1}m_{l2}\rangle\equiv|l_1m_{l1}\rangle\cdot|l_2m_{l2}\rangle$ 组合起来，求得表示原子总轨道角动量的耦合函数

$$
|l_1l_2LM_L\rangle = \sum_{m_{l1}=-l_1}^{l_1} C(l_1l_2m_{l1},M_L-m_{l1};LM_L)\,|l_1l_2m_{l1},M_L-m_{l1}\rangle \tag{1.45}
$$

平行地，也将两乘积形式的自旋函数 $\left|\frac{1}{2}\frac{1}{2}m_{s1}m_{s2}\right\rangle\equiv\left|\frac{1}{2}m_{s1}\right\rangle\cdot\left|\frac{1}{2}m_{s2}\right\rangle$ 组合起来，求得表示原子总自旋角动量的耦合函数

$$
\left|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}SM_S\right\rangle = \sum_{m_{s1}=-1/2}^{1/2} C\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}m_{s1},M_S-m_{s1};SM_S\right)\left|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}m_{s1},M_S-m_{s1}\right\rangle \tag{1.46}
$$

最后，再将原子总轨道角动量的耦合函数 $|l_{12}LM_L\rangle$ 和原子总自旋角动量的耦合函数 $\left|\frac{1}{2}\frac{1}{2}SM_S\right\rangle$ 组合起来，求得表示原子总角动量的耦合函数（此间，所有 C 均称为矢量耦合系数，即所谓 C-G 系数，其值有数表可查）：

$$|LSJM\rangle = \sum_{M_L=-L}^{L} C(LSM_L, M-M_L; JM) \, |LSM_L, M-M_L\rangle \tag{1.47}$$

类似地，②在 jj 耦合下，先将每个电子的轨函数和旋函数的积组合起来：

$$\left| l_1 \ \frac{1}{2} j_1 m_1 \right\rangle = \sum_{m_{l1}=-l_1}^{l_1} C\left(l_1 \ \frac{1}{2} m_{l1}, m_1 - m_{l1}; j_1 m_1\right) \left| l_1 \ \frac{1}{2} m_{l1}, m_1 - m_{l1} \right\rangle$$

$$\left| l_2 \ \frac{1}{2} j_2 m_2 \right\rangle = \sum_{m_{l2}=-l_2}^{l_2} C\left(l_2 \ \frac{1}{2} m_{l2}, m_2 - m_{l2}; j_2 m_2\right) \left| l_2 \ \frac{1}{2} m_{l2}, m_2 - m_{l2} \right\rangle$$

最后再做：

$$|j_1 j_2 JM\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} C(j_1 j_2 m_1, M-m_1; JM) \, |j_1 j_2 m_1, M-m_1\rangle$$

注意，在所有表示角动量耦合的线性组合中，有限项的求和都是针对磁量子数进行的。角动量耦合操作完成之后，再依照在 07-8 节中所述的原则，将所得的耦合原子波函数做反对称化处理，即可得到为计算原子能量所需的耦合反对称化基函数。因为所涉及的事情繁琐，留待后文专门讨论。从上面的表述中人们会得到一个印象，好像必须先耦合后反对称化似的。从根本原则上说，事情当然不是这样的。因为反对称化所涉及的也是一个有限项的求和，而且该求和是针对电子坐标的(细读我们在方程(1.40)下边所做的说明)。这就是说，角动量耦合和反对称化这两个操作是彼此独立的有限项求和，因而操作的次序是不影响最终结果的。但是，我们这里所推荐的先耦合后反对称化的做法在具体操作上是有其方便之处的：以后将会看到，由于在同科电子之间(即在同一支壳层之内)有办法只需做角动量耦合而无需再做反对称化处理即可在该支壳层之内得到局部的耦合反对称化波函数，所以还是先耦合后反对称化的做法较为省事。

上述所有操作所指都是在一个组态之内的事。我们在 07-10 节第三、第四两条以及 07-11 节中已经一再阐明，为将原子能量算得更准，还得考虑组态相互作用。因此，原子的多组态耦合反对称化基函数就成了 Slater-Condon 构想下为准确计算原子能量所设计的物理内涵最为丰富的基函数。这个基函数的构造基本原则是，将好量子数 π 和 J 相同的(因为这两个量子数是孤立原子的严格好量子数，所以不管基函数来自哪里，只要标识它们状态的这两个量子数之中有一个值是不同的，那么在相应的基函数之间必无相互作用)来自选来的各个组态的(如何挑选这些组态，可参照在 07-10 节第四、第五两条中所说的一些内容去做)耦合反对称化基函数再次线性地组合起来。然后，依照矩阵力学的标准方法去做，即可得到原子能量的本征值和各本征值所分别对应的本征矢(表为以各多组态耦合反对称化基函数的组合系数为元素的列矩阵)。

08 如何求得电子径向函数?

应当牢记,我们在07-7节中欠下了很大一个疑问:电子旋轨函数中的径向部分(见方程(1.36))还不知道是什么样子(除了已知它们的结点数目等一些很有限的定性信息之外);更重要的是,也不知道怎样去求取它们。一直到对07节Slater-Condon构想基本框架的讨论结束,这个疑问仍未解决。现在,这个疑问该解决了。实际上,若粗划原子结构理论研究的范畴,可以将其大体分成两大块:其一是它所涉及的角部分,这部分已经在Slater-Condon构想中解决了;其二是它所涉及的径向部分,这部分就要靠这里即将阐述的自洽场方法来解决了(当然,在物理逻辑之内,这两部分是不能也不该完全分开的。鉴于此,在07节中,我们已经竭尽所能在两者的联系之间阐发相关的物理)。由此,读者自然会想到,一旦本书完成了这个单元的论述,也就将结束本章原子结构概论的全部讨论。在让读者觉得原子结构的学问并不那么复杂的同时,却顺理成章地给他们送去愉快的思考时间,这是作者梦寐以求要达到的目标。应该指出,自洽场方法[25-27]的用场决不仅限于原子结构领域。可以说,在物理学的各个分支学科中,凡是遇到想一举解出在一个方程组之内互为依赖的、事前均未确知的两类对象时,都可尝试用这种方法去做。可以想见,具有如此普遍意义的方法在方法论上必有其深刻的逻辑价值和令人神往的美学价值。借此机会,在这个单元中,我们将尽力将它们开掘出来。

08-1 组态平均能量

求取电子径向函数的努力先从求得组态平均能量开始,这个命题的物理逻辑需要先说清楚。为此,先来了解一下组态平均能量 E_{av} 的算法:

$$E_{av} = \sum_b \langle b\,|H|\,b\rangle/\text{number of basis functions} \qquad (1.48)$$

这里,H 为原子哈密顿量,例如像由方程(1.23)所给出的,$|b\rangle$为计算所用的基函数。在方程(1.48)中,求和是对所选的一整套基函数进行的,而且其中的每个基函数的权均为1。这样计算组态平均能量的道理在于:①方程(1.48)右边的分子恰好是哈密顿矩阵的迹,而矩阵的迹为了改变基函数所做的酉变换(为了各自的目的,经常要做这种变换。若所涉及的基函数都是实的,那么酉变换就蜕变为正交变换)之下是不变的。这就是说,不论选择哪套基函数,所得结果都是一样的(此后,除了仅仅为了计算单电子算符的能量之外,我们所说的基函数均为耦合的或非耦合的反对称化了的原子波函数)。②如果所用的基函数为非(角动量)耦合基函数,那么方程(1.48)的计算相当于对单电子旋轨函数的磁量子数 $m_{li}m_{si}$ 值的全部可能的集合求平均。根据Unsöld定理

$$\sum_{m_{li}=-l_i}^{l_i} | Y_{l_i m_{li}}(\theta,\phi) |^2 = \frac{2l_i+1}{4\pi} \tag{1.49}$$

可知,这样一个平均又等价于对原子中所有电子的角分布进行球对称的平均处理;而这种处理方式正是与组态的概念得以产生的中心场近似模型相一致的。③在方程(1.48)的计算中,只需选用相对简单的非耦合反对称化基函数,而不必选用更为复杂的耦合反对称化基函数。读者应当会记得,构造耦合反对称化基函数的目的在于计算一个组态之内一个个能级的能量,而这里计算的目的仅在于求出代表该组态整体的(平均)能量,既然在求平均的意义上两类基函数是等价的,那么简单的当然就是优选的。

下面,分别就由方程(1.23)所描述的原子哈密顿量中的各类算符给出相应的平均算法。

第一,对单电子算符求平均。对这类算符而言,更可选用最简单的原子基函数即电子积函数,来做平均计算了,因为两电子间的交换反对称化处理对单电子算符的计算而言没有也不该有任何影响。所以,为计算单电子算符 $\sum_i f_i$ 的组态平均值 $\left\langle \sum_i f_i \right\rangle_{\text{av}}$,先来计算方程(1.48)右边的分子:

$$\left\langle \prod_j \varphi_j \middle| \sum_i f_i \middle| \prod_j \varphi_j \right\rangle$$

$$= \left\langle \prod_j \varphi_{n_j l_j m_{lj} m_{sj}}(r_j,\theta_j,\phi_j;s_{zj}) \middle| \sum_i f(r_i,\theta_i,\phi_i;s_{zi}) \middle| \prod_j \varphi_{n_j l_j m_{lj} m_{sj}}(r_j,\theta_j,\phi_j;s_{zj}) \right\rangle$$

$$= \sum_i \langle n_i l_i m_{li} m_{si} | f | n_i l_i m_{li} m_{si} \rangle \tag{1.50}$$

在上式中,对于每个矩阵元$\langle n_i l_i m_{li} m_{si} | f | n_i l_i m_{li} m_{si} \rangle$的计算均同时涉及了对 3 个空间坐标的积分 $\iiint \mathrm{d}^3\vec{r} \equiv \int_0^\infty r^2 \mathrm{d}r \int_0^\pi \sin\theta \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi$ 和对一个自旋取向坐标的求和 $\sum_{s_{zi}=-1/2}^{1/2}$。其中,特别地,先看看旋轨相互作用 $f=\xi(r)\vec{l}\cdot\vec{s}$ 的情况:

$$\sum_i \langle n_i l_i m_{li} m_{si} | \xi(r)\vec{l}\cdot\vec{s} | n_i l_i m_{li} m_{si} \rangle \tag{1.51}$$

计算矩阵元

$$\langle n_i l_i m_{li} m_{si} | \xi(r)\vec{l}\cdot\vec{s} | n_i l_i m_{li} m_{si} \rangle$$

$$= \int_0^\infty \xi_{n_i l_i}(r) |P_{n_i l_i}(r)|^2 \mathrm{d}r \sum_{s_z=-1/2}^{1/2} \sigma_{m_{si}}^*(s_z) \int_0^\pi \sin\theta \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi Y_{l_i m_{li}}^*(\theta,\phi) \vec{l}\cdot\vec{s}\, Y_{l_i m_{li}}(\theta,\phi) \sigma_{m_{si}}(s_z)$$

$$= \varsigma_{n_i l_i} \sum_{s_z=-1/2}^{1/2} \sigma_{m_{si}}^{*}(s_z) \int_0^{\pi} \sin\theta \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi Y_{l_i m_{li}}^{*}(\theta,\phi) \vec{l} \cdot \vec{s} Y_{l_i m_{li}}(\theta,\phi) \sigma_{m_{si}}(s_z)$$

其中，$\varsigma_{n_i l_i} \equiv \int_0^{\infty} \zeta_{n_i l_i}(r) \mid P_{n_i l_i}(r) \mid^2 \mathrm{d}r$ 称为旋轨相互作用径向积分因子。当上面这个标量积$(\vec{l} \cdot \vec{s})$的矩阵元在方程(1.51)中做求和 $\sum_i \equiv \sum_{n_i l_i m_{li} m_{si}} \equiv \sum_{n_i l_i m_{li}} \sum_{m_{si}=-1/2}^{1/2}$ 时，对于每一组确定的量子数$(nlm_l)_i$，都要先面对磁量子数 m_{si} 分别为$\pm 1/2$ 两个值的求和，由于在做这个求和时$(nlm_l)_i$ 是确定的，所以标量积$(\vec{l} \cdot \vec{s})$在求和 $\sum_{m_{si}=-1/2}^{1/2}$ 中将会得到大小相等正负号相反的两个值的相加。于是，整个表达式(1.51)的值必为零。因此，由上述论理所得到的最终结论是：在由方程(1.23)所给出的原子哈密顿量中，旋轨相互作用项对任一组态的平均能量没有贡献。这就是说，在计算组态平均能量时，只需考虑纯库仑相互作用；与此相应的推论是，在判断组态平均能量的高低时，完全不必顾及旋轨相互作用这个因素(回想在 07-10 节第五条讨论组态能量高低的若干规律时，只论及了库仑相互作用大小的演变，就是这个道理)。这也是我们在求取电子径向函数时首先从求得组态平均能量开始的第一个原因。第二个原因则是，在我们即将讨论的自洽场计算中，有一个事情需要提起注意，那就是：角量子数相同而主量子数不同的两电子轨函数中径向函数间的严格的正交性只有当它们是在同一个变分对象的基础上的自洽场计算中得到的才有保证。因此，应该指出，在中心场近似(即单组态近似)下，为求得原子中全部电子的径向函数，可以在统一的自洽场构想下采用细节各不相同的若干个计算方案。其中，这里我们所推荐的方案是，以组态平均能量为基础，用非耦合的反对称化基函数(对于原子哈密顿量中的单电子算符的计算，可用更简单的电子积函数)，通过一次自洽场计算将它们一并解出。上面，我们论理的矛头指向主要是想向读者交待清楚自洽场计算为什么要从求得组态平均能量开始的道理；顺便也论证了旋轨相互作用能的组态平均值为零。下面，我们继续计算方程(1.23)中另外两个单电子算符的组态平均能量。先求动能算符的组态平均能量：矩阵元

$$\left\langle i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| i \right\rangle$$

$$= \sum_{s_z} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{1}{2r} P_i^{*} Y_i^{*} \sigma_i^{*} \left\{ \frac{1}{r} \left[-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r^2} \right] P_i Y_i \sigma_i \right\} \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi r^2 \mathrm{d}r$$

$$= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} P_{n_i l_i}^{*}(r) \left[-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r^2} \right] P_{n_i l_i}(r) \mathrm{d}r$$

其中，对角变量的积分 $\int_0^{\pi} \sin\theta \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mid Y_{l_i m_{li}}(\theta,\phi) \mid^2 \mathrm{d}\phi = 1$ 和对旋变量的求和

$\sum_{s_z=-1/2}^{1/2}\langle\sigma_{m_{si}}(s_z)\mid\sigma_{m_{si}}(s_z)\rangle=1$ 正巧均为相应的归一化数学。由于上述矩阵元的计算结果与磁量子数 $m_{li}m_{si}$ 都无关，所以如果定义在轨道 n_il_i 上的一个电子的组态平均动能为 E_k^i，则

$$E_k^i\equiv\left\langle i\left|-\frac{1}{2}\nabla^2\right|i\right\rangle_{\mathrm{av}}=\frac{1}{2}\int_0^{\infty}P_{n_il_i}^*(r)\left[-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}+\frac{l_i(l_i+1)}{r^2}\right]P_{n_il_i}(r)\mathrm{d}r \tag{1.52}$$

同理，如果定义在轨道 n_il_i 上的一个电子的组态平均核吸引势能为 E_n^i，则

$$E_n^i\equiv\langle i\,|-Z/r|\,i\rangle_{\mathrm{av}}=\int_0^{\infty}-Z/r\mid P_{n_il_i}(r)\mid^2\mathrm{d}r \tag{1.53}$$

第二，对双电子算符求平均。对双电子算符求平均，正如前文已经说过的，必须使用反对称化基函数，以体现电子的全同性原理。不过，为了方便，这时所用的反对称化基函数要将方程(1.40) $\Psi=(N!)^{-1/2}\sum_P(-1)^P\varphi_1(\vec{r}_{j_1})\varphi_2(\vec{r}_{j_2})\varphi_3(\vec{r}_{j_3})\cdots\varphi_N(\vec{r}_{j_N})$ 变成与之等价的另一种形式：

$$\Psi=(N!)^{-1/2}\sum_P(-1)^p\varphi_{k_1}(\vec{r}_1)\varphi_{k_2}(\vec{r}_2)\varphi_{k_3}(\vec{r}_3)\cdots\varphi_{k_N}(\vec{r}_N) \tag{1.54}$$

这等于说：维持旋轨函数的(4 个)坐标一直为标准排列，而将表征它们量子状态的量子数组做 $N!$ 次重排再求和。这两种表示，依行列式理论而言，当然是完全等价的。但是，一旦遇到需要使用耦合反对称化基函数的情况，方程(1.54)就必须禁用了，因为角动量耦合的操作涉及对于(磁)量子数的求和，而方程(1.54)也涉及不同的量子数组向各个电子的再分配后的求和，于是两者就不再是各自独立的有限项的求和了。结果是整个儿计算全都乱套了，我们在 07-12 节中的讨论也就不成立了。所以，一般地，我们总是推荐使用方程(1.40)来做反对称化。但是，现在的情况很特殊，我们只需做反对称化而无需做角动量耦合，于是下面依照方程(1.54)来做事。先将双电子算符一般性地简记为 g_{ij}，所以方程(1.23)中两两电子间的库仑势能为

$$\sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1}g_{ij}\equiv\sum_{i>j}\sum g(\vec{r}_i,\vec{r}_j) \tag{1.55}$$

$$\begin{aligned}\left\langle\Psi\left|\sum_{i>j}\sum g_{ij}\right|\Psi\right\rangle&=\frac{1}{2(N-2)!}\sum_P\sum_{P'}(-1)^{p+p'}\langle\varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)\cdots\mid g_{12}\mid\varphi_{k'_1}(1)\varphi_{k'_2}(2)\cdots\rangle\\&=\frac{1}{2(N-2)!}\sum_P[\langle k_1k_2\mid g\mid k_1k_2\rangle-\langle k_1k_2\mid g\mid k_2k_1\rangle]\\&=\sum_{i>j}\sum[\langle ij\mid g\mid ij\rangle-\langle ij\mid g\mid ji\rangle]\end{aligned} \tag{1.56}$$

先解释方程(1.56)的第一个等号：首先，我们看到，由方程(1.55)所表征的双电子

算符的形式对于所有 $C_N^2=\dfrac{N(N-1)}{2}$ 个电子坐标对而言都是对称的，即在方程(1.55)中的 g_{ij} 或 g_{kl} 在该矩阵元的计算中所起的作用是一样的，也就是说，$\langle\Psi|g_{ij}|\Psi\rangle=\langle\Psi|g_{kl}|\Psi\rangle$。下面来论证这一点。上面这个方程所反映的待证事实是，电子坐标的等价性既反映在算符中也反映在波函数中。矩阵元 $\langle\Psi|g_{ij}|\Psi\rangle$ 的特殊性只反映在对它求值时相应积分的变量仅涉及第 i 个电子和第 j 个电子的坐标(所有电子坐标在反对称波函数 Ψ 中的地位都是均等的)；注意到，改变积分变量的名字并不改变积分的值；于是，如果在改变积分变量 $i\to k, j\to l$ 的同时，对反对称波函数 Ψ 中的电子坐标也做出相应改变，那么就将有 $\Psi\to\Psi'$。由于 Ψ' 是 Ψ 经由电子坐标的两次对换后生成的，所以 $\Psi'=\Psi$。最终结果是，改后的矩阵元成为

$$\langle\Psi'|g_{kl}|\Psi'\rangle=\langle\Psi|g_{kl}|\Psi\rangle=\langle\Psi|g_{ij}|\Psi\rangle$$

证明了上述等式之后，就可以在计算矩阵元(1.56)时将算符改写成 $\sum\limits_{i>j}\sum g_{ij}=\dfrac{N(N-1)}{2}g_{12}$，即用 $\dfrac{N(N-1)}{2}$ 个 g_{12} 来代表 $\sum\limits_{i>j}\sum g_{ij}$ 在计算矩阵元中的作用。再来解释方程(1.56)的第二个等号：注意，在方程(1.56)的第一个等号中，有算符 g_{12} 参与的矩阵元 $\langle\varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)\cdots|g_{12}|\varphi_{k'_1}(1)\varphi_{k'_2}(2)\cdots\rangle$ 的计算仅涉及对第1号和第2号两个电子坐标的积分(包括对它们自旋取向坐标的求和，下同)，而对于其他电子坐标的积分均须满足正交(归一)化要求，因此，若使方程(1.56)不为零，排列 P' 与排列 P 之间的差别只能发生在第1号和第2号两个电子身上。满足上述要求的只有两种情况：或是 $k'_1=k_1, k'_2=k_2$，这时 $P'=P$；或是 $k'_1=k_2, k'_2=k_1$，这时 $P'=P\pm1$。由于在方程(1.56)的第二个等号中积分变量所指已经明确，所以去掉了该双电子算符的下角标。并且，已经约定，在这两个矩阵元的表示中，不论是在左矢量里还是在右矢量里，写在前面的旋轨函数均属第1号电子，而写在后面的旋轨函数均属第2号电子。最后，解释方程(1.56)的第三个等号：面对方程(1.56)的第二个等号的形式，我们看到，对于 (k_1,k_2) 的每一组给定值，都有另外 $(N-2)$ 个量子数集 $\{k_n|n>2\}$ 的 $(N-2)!$ 种不同的排列；而且，在 (k_1,k_2) 这组给定值下，也存在着两种可能的排列。由于双电子算符的对称性 $g_{ij}=g_{ji}$，所以有

$$\begin{aligned}\langle j_1(1)j_2(2)\mid g_{12}\mid j_1(1)j_2(2)\rangle&=\langle j_1(1)j_2(2)\mid g_{21}\mid j_1(1)j_2(2)\rangle\\&=\langle j_2(1)j_1(2)\mid g_{12}\mid j_2(1)j_1(2)\rangle\end{aligned}\qquad(1.57)$$

方程(1.57)的第一个等号，不用说，是算符对称性 $g_{ij}=g_{ji}$ 的反映；然后，观察矩阵元 $\langle j_1(1)j_2(2)|g_{21}|j_1(1)j_2(2)\rangle$，若先改换积分变量的名字，它即变成 $\langle j_1(2)j_2(1)|g_{12}|j_1(2)j_2(1)\rangle$，再将该矩阵元左右矢中积函数的两因子同时对换一下位置，它又进一步变成 $\langle j_2(1)j_1(2)|g_{12}|j_2(1)j_1(2)\rangle$。由于上述两个操作均为恒等变换，所以方程(1.57)是成立的。按照上面已有的约定，可将方程(1.57)简记为

$$\langle j_1j_2\mid g\mid j_1j_2\rangle=\langle j_2j_1\mid g\mid j_2j_1\rangle\qquad(1.57')$$

同理，

$$\langle j_1(1)j_2(2)\mid g_{12}\mid j_2(1)j_1(2)\rangle=\langle j_1(1)j_2(2)\mid g_{21}\mid j_2(1)j_1(2)\rangle$$
$$=\langle j_2(1)j_1(2)\mid g_{12}\mid j_1(1)j_2(2)\rangle \tag{1.58}$$

同样将方程(1.58)简记为

$$\langle j_1j_2\mid g\mid j_2j_1\rangle=\langle j_2j_1\mid g\mid j_1j_2\rangle \tag{1.58$'$}$$

方程(1.57′)和(1.58′)综合地告诉我们，注意出现在方程(1.56)的第二个等号中的两种矩阵元。对于其中每一种矩阵元而言，当考虑在 k_1k_2 间两个可能的排列时，不同排列所得到的 g 矩阵元相等，所以对应于这两个不同的排列而生成的两矩阵元之和可由其中一个矩阵元的 2 倍表示。澄清了这一事实之后，再考虑到另外$(N-2)$个量子数集$\{k_n|n>2\}$的$(N-2)!$ 种不同的排列，便可将出现在方程(1.56)的第二个等号中的因子$\dfrac{1}{2(N-2)!}$完全消去，而求和 $\sum\limits_P$ 本身也被求和 $\sum\limits_{i>j}\sum$ 取代了。这个取代的意思是：在 $\sum\limits_P$ 中，排列 P 是针对 N 个电子旋轨函数的量子数集进行的；而当它蜕化成 $\sum\limits_{i>j}\sum$ 后，如上所述，排列操作已经在计算中解除了，$\sum\limits_{i>j}\sum$ 只需针对电子积函数 $\psi=\prod\limits_i\varphi_i$（注意 ψ 为小写字母）中（满足 $i>j$ 条件）的不同组合$(\varphi_i\varphi_j)$进行。

得到方程(1.56)之后，我们可以具体地讨论出现在方程(1.23)最后一项中两两电子间的库仑相互作用算符的组态平均能量了。

首先，由三矢量 $\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_{12}$所生成的三角形的余弦定理，可将算符 $1/r_{12}$做如下多极展开：

$$\begin{aligned}1/r_{12}&=[r_1^2+r_2^2-2r_1r_2\cos\omega]^{-1/2}\\&=1/r_>[1+(r_</r_>)^2-2(r_</r_>)\cos\omega]^{-1/2}\\&=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}P_k(\cos\omega)\end{aligned} \tag{1.59}$$

在方程(1.59)中，ω 为 $\vec{r}_1$ 和 $\vec{r}_2$ 两矢量间的夹角，$r_<$和 $r_>$分别为 r_1 和 r_2 中的小者和大者。具有特殊函数论常识的人都知道，$[1-2xt+t^2]^{-1/2}$称为勒让德多项式 $P_k(x)$的母函数，即若将该式按 $t^k(k=0,1,\cdots,k,\cdots,\infty)$做幂级数展开，那么展开系数正是勒让德多项式 $P_k(x)$。

又注意到

$$\begin{aligned}P_l(\cos\omega)&=\frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{l}(-1)^mY_{l,-m}(\theta_1,\phi_1)Y_{lm}(\theta_2,\phi_2)\\&=\frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{l}Y_{lm}^*(\theta_1,\phi_1)Y_{lm}(\theta_2,\phi_2)\end{aligned} \tag{1.60}$$

为了使用方便，若将 Y 函数重新归一化（Y 函数，作为旋轨函数的一个因子，本来已经满足旋轨函数间的正交归一化要求。但现在，它作为算符出现，原来的归一化就不方便了），并且强调它现在的算符身份，把相应的角量子数 l 上移作为上角标，以表示它作为一个不可约张量（其定义以后将会给出）的秩：$C_q^{(k)}=\left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2}Y_{kq}$，于是方程(1.59)变成

$$\frac{1}{r_{12}}=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}\sum_{q=-k}^{k}(-1)^q C_{-q}^{(k)}(\theta_1,\phi_1)C_q^{(k)}(\theta_2,\phi_2) \tag{1.61}$$

到了方程(1.61)，圆满地实现了两种分开：一种是径变量与角变量的分开，另一种是角变量中两电子坐标的分开。这样，已经为下面的计算做好了准备。

其次，为了今后在计及组态相互作用时所遇到的矩阵元计算的需要，下面给出最一般形式下的两电子间库仑相互作用矩阵元及其在一个组态之下平均值的算法。首先，我们面对一般形式下的两电子间库仑相互作用矩阵元 $\langle ij|1/r_{12}|tu\rangle$，这里 (i,j,t,u) 中的每一个均表示一个电子旋轨函数，而且按照约定，两电子组合 (ij) 和 (tu) 中的前者（即 i 和 t）代表第 1 电子的 4 个量子数，后者（即 j 和 u）代表第 2 电子的 4 个量子数。矩阵元 $\langle ij|1/r_{12}|tu\rangle$ 表示的一般性体现在，两电子组合 (ij) 和 (tu) 既可以来自同一个组态，也可以来自不同的两个组态（当将来计及组态相互作用时，就会用到）。计算矩阵元

$$\begin{aligned}\langle ij\mid 1/r_{12}\mid tu\rangle &= \delta_{m_{si}m_{st}}\delta_{m_{sj}m_{su}}\sum_{k=0}^{\infty}R^k(ij,tu)\\ &\quad\times\sum_{q=-k}^{k}\delta_{q,m_{lt}-m_{li}}\delta_{q,m_{lj}-m_{lu}}(-1)^q c^k(l_im_{li},l_tm_{lt})c^k(l_jm_{lj},l_um_{lu})\end{aligned} \tag{1.62}$$

此后的计算，我们将采用 $3n$-j 符号进行，关于它们的定义、性质和数表可参阅文献[28]。下面，证明方程(1.62)。注意到：

(1) Condon and Shortley 的 C-G 系数（为实数）

$$\langle j_1j_2m_1m_2\mid j_1j_2j_3m_3\rangle=(-1)^{j_1-j_2+m_3}[j_3]^{1/2}\begin{pmatrix}j_1 & j_2 & j_3\\ m_1 & m_2 & -m_3\end{pmatrix},\quad [j]=2j+1 \tag{1.63}$$

(2) 若将两个球谐函数的积写成一个球谐函数的展开式，3-j 符号提供了一个方便的手段，用以表示该展开式的系数：

$$\begin{aligned}C_q^{(k)}(\theta,\phi)Y_{l'm'}(\theta,\phi) &\equiv \left(\frac{4\pi}{[k]}\right)^{1/2}Y_{kq}(\theta,\phi)Y_{l'm'}(\theta,\phi)\\ &= [l']^{1/2}\sum_j\sum_{m_j}(-1)^{-m_j}[j]^{1/2}\begin{pmatrix}j & k & l'\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}j & k & l'\\ -m_j & q & m'\end{pmatrix}Y_{jm_j}(\theta,\phi)\end{aligned} \tag{1.64}$$

注意，上面双重求和中的非零项须满足：$m_j=q+m'$，$j\geqslant|m_j|$，以及 $j+k+l'$ 为偶

数（否则，$\begin{pmatrix} j & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}=0$）。

（3）所以，矩阵元

$$\begin{aligned}\langle lm \mid C_q^{(k)} \mid l'm'\rangle &= \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y_{lm}^* C_q^{(k)} Y_{l'm'} \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi \\ &= (-1)^{-m}[l,l']^{1/2}\begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \\ &\equiv \delta_{q,m-m'} c^k(lm,l'm')\end{aligned} \tag{1.65}$$

这就解释了方程（1.62）求和 $\sum_{q=-k}^{k}\delta_{q,m_{lt}-m_{li}}\delta_{q,m_{lj}-m_{lu}}(-1)^q c^k(l_i m_{li},l_t m_{lt})c^k(l_j m_{lj},l_u m_{lu})$ 的由来。至于位于方程（1.62）等号右边最前面的 $\delta_{m_{si}m_{st}}$ 和 $\delta_{m_{sj}m_{su}}$，则分别来自对于第 1 电子和第 2 电子自旋取向坐标的如下求和：

$$\sum_{s_z=-1/2}^{1/2}\langle \sigma_{m_{sa}}(s_z) \mid \sigma_{m_{sb}}(s_z)\rangle = \sum_{s_z=-1/2}^{1/2}\delta_{m_{sa}s_z}\delta_{m_{sb}s_z} = \delta_{m_{sa}m_{sb}} \tag{1.66}$$

（4）最后，剩下的径向积分定义为

$$\begin{aligned}R^k(ij,tu) &\equiv \int_0^{\infty}\int_0^{\infty}\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}P_i^*(r_1)P_j^*(r_2)P_t(r_1)P_u(r_2)\mathrm{d}r_1\mathrm{d}r_2 \\ &= \int_0^{\infty}\left\{\frac{1}{r_2^{k+1}}\int_0^{r_2} r_1^k P_i^* P_t \mathrm{d}r_1 + r_2^k\int_{r_2}^{\infty}\frac{1}{r_1^{k+1}}P_i^* P_t \mathrm{d}r_1\right\}P_j^* P_u \mathrm{d}r_2\end{aligned} \tag{1.67}$$

初学的读者应该充分注意方程（1.67）中变限积分的做法。在方程（1.67）中，(i,j,t,u) 中的每一个所指只是（nl）两个量子数的组合。至此，方程（1.62）得证。观察方程（1.62）发现，$\langle ij|1/r_{12}|tu\rangle \neq 0$ 的必要条件是 $q=m_{lt}-m_{li}=m_{lj}-m_{lu}$。这意味着，在方程（1.62）对 q 的求和中，最多有一个非零项，该项满足 $m_{li}+m_{lj}=m_{lt}+m_{lu}$ 的条件。这个条件的物理重要性在于，它正好反映了角动量守恒定律：两电子间的静电相互作用改变不了这两个电子的总轨道角动量的平方及它的 z 分量。这里，对于自旋的限制就更厉害了：$\langle ij|1/r_{12}|tu\rangle \neq 0$ 的必要条件是 $m_{si}=m_{st}$ 和 $m_{sj}=m_{su}$。这是因为库仑静电作用完全影响不到电子自旋，于是不仅两电子的总自旋守恒，而且每一个电子的自旋也守恒：这个守恒就表现在单电子自旋磁量子数的不变上，因为单电子自旋角量子数 $s\equiv 1/2$ 总是一个常数。这里，作者还是要不厌其烦地提示初学者，上述命题的逆命题是不成立的。我们已经论证过，两电子总自旋的大小是要经由电子的全同性原理影响原子的能量的。请读者充分注意，这里讨论的矩阵元 $\langle ij|1/r_{12}|tu\rangle$ 已经是第 1 和第 2 电子的位置完全锁定了的，电子的全同性原理影响原子能量的机制不可能经由它们，而是经由其他的机制实现的。要问是什么机制，细读下面的讨论即知。

最后，让我们现在再回到方程（1.56）：

$$\left\langle \Psi \left| \sum_{i>j}\sum g_{ij} \right| \Psi \right\rangle = \sum_{i>j}\sum [\langle ij \mid g \mid ij \rangle - \langle ij \mid g \mid ji \rangle]$$

这个方程告诉我们，当使用原子的反对称波函数在一个确定的组态之内计算原子中两两电子间的库仑静电相互作用能时，就只会遇到两类矩阵元：其中，一类是库仑直接相互作用矩阵元，$\langle ij|g|ij\rangle$；另一类是库仑交换相互作用矩阵元，$-\langle ij|g|ji\rangle$。注意，后一类矩阵元的出现完全是由于使用原子的反对称波函数的结果，如果这个矩阵元中的左右矢同时改用电子积函数重新计算，则后一类矩阵元就消失了。可见，电子全同性原理对于原子平均能量的影响正是体现在后一类矩阵元的出现上，并不体现在这里各类矩阵元的计算与单个电子的自旋以及它们的总自旋的关系上。这就回答了上面所提出的问题。在这里，我们要再次请读者注意，不管是在上面哪类矩阵元中，都是 $g=1/r_{12}$，可知相互作用的性质都是第 1 和第 2 电子间的库仑静电相互作用没变，所以才平行地用“库仑直接”和“库仑交换”这两个用语加以强调。方程(1.56)右边的两重求和的意思是：将组态中所有可能的描写两电子旋轨函数量子状态的量子数组的组合依照在(1.41)的标准排列中 $i>j$ 原则(避免重复)分别赋予矩阵元中第 1(态矢量表示中的前者)和第 2 电子(态矢量表示中的后者)之后，再把所得矩阵元加起来。最后指出，本章讨论的对象毕竟只是求得一个特定组态的平均能量，所以一般意义上的矩阵元$\langle ij|g_{12}|tu\rangle$在一个组态之内就化成了方程(1.56)中的两种。方程(1.62)在库仑直接和库仑交换具体情形下分别蜕化成

$$\langle ij \mid 1/r_{12} \mid ij \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} F^k(ij)c^k(l_i m_{li}, l_i m_{li})c^k(l_j m_{lj}, l_j m_{lj}) \tag{1.68}$$

$$F^k(ij) \equiv R^k(ij,ij) = \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \mid P_i(r_1) \mid^2 \mid P_j(r_2) \mid^2 \mathrm{d}r_1 \mathrm{d}r_2 \tag{1.69}$$

$$-\langle ij \mid 1/r_{12} \mid ji \rangle = -\delta_{m_{si}m_{sj}} \sum_{k=0}^{\infty} G^k(ij)[c^k(l_i m_{li}, l_j m_{lj})]^2 \tag{1.70}$$

$$G^k(ij) \equiv R^k(ij,ji) = \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} P_i^*(r_1)P_j^*(r_2)P_j(r_1)P_i(r_2)\mathrm{d}r_1 \mathrm{d}r_2 \tag{1.71}$$

径向积分 F^k 和 G^k(乃至一般的 R^k)常被统称为 Slater 积分。观察方程(1.69)发现，被积函数处处都是大于零的；而且对于(r_1,r_2)每一个取定的位置组合而言，k 值越大，则该被积函数越小，所以必有不等式

$$F^k > F^{k+1} > 0, \quad k = 0,1,\cdots,\infty \tag{1.72}$$

对于 G^k，Racah 也已证明[29]

$$\frac{G^k}{[k]} > \frac{G^{k+1}}{[k+1]} > 0, \quad k = 0,1,\cdots,\infty \tag{1.73}$$

对于上述矩阵元计算中的无穷项求和 $\sum_{k=0}^{\infty}$，读者也不必担心，因为欲使$c^k(lm,l'm')\neq 0$，

必须同时满足如下条件:第一个条件是所谓三角形关系 $\delta(lkl')$,即若将(lkl')三者看成是三角形的三条边,必须保证两边之和大或等于第三边,再加上它们之和需为整数之约束(否则,相应的 3-j 符号即无定义);第二个条件是进一步要求 $l+k+l'$等于偶数。在上述条件之下,无穷项求和 $\sum_{k=0}^{\infty}$ 均退化为很有限的几项求和:

$$\text{对于 } F^k(ij),\quad k=0,2,4,\cdots,\min(2l_i,2l_j) \tag{1.74}$$

$$\text{对于 } G^k(ij),\quad k=|l_i-l_j|,|l_i-l_j|+2,\cdots,l_i+l_j \tag{1.75}$$

至此,为了求得两两电子间库仑相互作用能量的组态平均值,剩下的工作是按照方程(1.48)的方法将由方程(1.68)和(1.70)所给出的库仑直接和库仑交换矩阵元针对两个电子共 4 个磁量子数的所有可能值求平均。为此,我们先处理当两电子为非同科电子时的情形。在下面的讨论中,我们用 i 和 j 分别标记两个不同的支壳层,同时也用以标记分属不同的支壳层的两个电子。这时,我们可分别将方程(1.68)和(1.70)的计算结果先针对第 j 号支壳层的电子(当然先针对第 i 号支壳层的电子也是一样)的两个磁量子数 $m_{lj}m_{sj}$ 的所有可能值对儿求和:

对于方程(1.68)而言,

$$c^k(i,i)\sum_{m_{lj}m_{sj}}c^k(j,j)=c^k(i,i)2[l_j]\begin{pmatrix}l_j & k & l_j\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\sum_{m_{lj}}(-1)^{-m_{lj}}\begin{pmatrix}l_j & l_j & k\\ m_{lj} & -m_{lj} & 0\end{pmatrix}$$

$$=c^k(i,i)2[l_j]^{3/2}\begin{pmatrix}l_j & k & l_j\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\delta_{k0}(-1)^{-l_j}=2[l_j]\delta_{k0} \tag{1.76}$$

方程(1.76)的得出,经由如下途径:

首先,作为方程(1.65)的一个特例,可知

$$c^k(j,j)=(-1)^{-m_{lj}}[l_j]\begin{pmatrix}l_j & k & l_j\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}l_j & k & l_j\\ -m_{lj} & 0 & m_{lj}\end{pmatrix}$$

其次,由 3-j 符号的性质,可知

$$\begin{pmatrix}l_j & k & l_j\\ -m_{lj} & 0 & m_{lj}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}k & l_j & l_j\\ 0 & m_{lj} & -m_{lj}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}l_j & l_j & k\\ m_{lj} & -m_{lj} & 0\end{pmatrix}$$

$$\sum_{m_{lj}}(-1)^{l_j-m_{lj}}\begin{pmatrix}l_j & l_j & k\\ m_{lj} & -m_{lj} & 0\end{pmatrix}=\delta_{k0}[l_j]^{1/2}$$

再者,由 3-j 符号的两个特殊值,可知

$$c^0(i,i)=(-1)^{m_{li}}[l_i]\begin{pmatrix}l_i & 0 & l_i\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}l_i & 0 & l_i\\ -m_{li} & 0 & m_{li}\end{pmatrix}=1$$

$$\begin{pmatrix}l_j & 0 & l_j\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}l_j & l_j & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}=(-1)^{l_j}[l_j]^{-1/2}$$

最后,因子 2 则来自方程(1.76)中对 m_{sj} 的求和($c^k(j,j)$与 m_{sj} 无关)。

对于方程(1.70)而言，

$$-\sum_{m_{lj}m_{sj}}\delta_{m_{si}m_{sj}}[c^k(i,j)]^2=-[l_j]\begin{pmatrix}l_i & k & l_j\\0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2\sum_{m_{lj}}[l_i]\begin{pmatrix}k & l_j & l_i\\m_{li}-m_{lj} & m_{lj} & -m_{li}\end{pmatrix}^2$$
$$=-[l_j]\begin{pmatrix}l_i & k & l_j\\0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2 \tag{1.77}$$

其中，$\sum_{m_{lj}}[l_i]\begin{pmatrix}k & l_j & l_i\\m_{li}-m_{lj} & m_{lj} & -m_{li}\end{pmatrix}^2=1$ 的结论是 3-j 符号如下求和定则的特例：

$$\sum_{m_1}\sum_{m_2}[j_3]\begin{pmatrix}j_1 & j_2 & j_3\\m_1 & m_2 & m_3\end{pmatrix}\begin{pmatrix}j_1 & j_2 & j'_3\\m_1 & m_2 & m'_3\end{pmatrix}=\delta_{j_3j'_3}\delta_{m_3m'_3}\delta(j_1j_2j_3)$$

而 $\delta(j_1j_2j_3)$即为上面已经定义过的“三角形关系”。

得到方程(1.76)和(1.77)的之后，将所得结果除以不同 $m_{lj}m_{sj}$ 的状态总数 $2[l_j]$，即分别得到对于第 j 号支壳层的电子两个磁量子数的库仑直接和库仑交换矩阵元的平均值

$$\left[c^k(i,i)\sum_{m_{lj}m_{sj}}c^k(j,j)\right]\Big/(2[l_j])=\delta_{k0} \tag{1.78}$$

$$-\sum_{m_{lj}m_{sj}}\delta_{m_{si}m_{sj}}[c^k(i,j)]^2/(2[l_j])=-\frac{1}{2}\begin{pmatrix}l_i & k & l_j\\0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2 \tag{1.79}$$

注意到，方程(1.78)和(1.79)的结果均与 $m_{li}m_{si}$ 无关，所以将此结果再对不同 $m_{li}m_{si}$ 的状态求平均时，上述结果不变，即对于非同科的分属第 i 号支壳层和第 j 号支壳层两电子而言，由方程(1.68)和(1.70)，可得它们之间库仑相互作用的平均值如下：

$$E^{ij}\equiv\langle ij\mid 1/r_{12}\mid ij\rangle_{\text{av}}-\langle ij\mid 1/r_{12}\mid ji\rangle_{\text{av}}=F^0(ij)-\frac{1}{2}\sum_{k=0}^{\infty}\begin{pmatrix}l_i & k & l_j\\0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2G^k(ij) \tag{1.80}$$

当库仑相互作用的两电子同处一个支壳层(比如第 i 支壳层)时，我们仍用该支壳层的序号不加区别地标识这两个电子。这时，计算的特殊性在于：由于泡利不相容原理的限制，当其中一个电子处于 $m_{li}m_{si}$ 的磁状态时，另一电子则不可能处于该态。所以，在按照方程(1.48)的方法求平均时，另一电子基函数的总数已经等于 $2[l_i]-1\equiv2(2l_i+1)-1=4l_i+1$ 了。如果单独求库仑直接和库仑交换相互作用能的平均值，则需在方程(1.48)的分子上(在确定了第 i 支壳层一个电子的磁状态后)首先对另一个电子的$(4l_i+1)$个磁状态求和，这是比较麻烦的。注意到，这里总是需要同时求取库仑直接和库仑交换两种相互作用能的平均值。假想：一旦同一支壳层的两电子的磁状态也相同(当然这不可能)，观察方程(1.68)～(1.71)可知，库仑直接和库仑交换两种相互作用能正好相消。于是，我们得到了

一个机会，在为同时求得库仑直接和库仑交换两种相互作用能的平均值而针对电子的磁状态求和时，仍可维持在表面形式上对所有 $2[l_i]$个$(m_{li}m_{si})$磁量子数对儿求和（由于当两电子的磁量子数对儿相同时，库仑直接与库仑交换两种相互作用能的值相消）。因此，由方程(1.68)～(1.71)，可得同科两个电子的库仑相互作用能平均值

$$
\begin{aligned}
E^{ii} &= \frac{1}{4l_i+1}\left[2[l_i]F^0(ii)-[l_i]\sum_{k=0}^{\infty}\begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2 G^k(ii)\right] \\
&= \frac{1}{4l_i+1}\left[2[l_i]F^0(ii)-[l_i]\sum_{k=0}^{\infty}\begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2 F^k(ii)\right] \\
&= \frac{1}{4l_i+1}\left[2[l_i]F^0(ii)-[l_i]\begin{pmatrix} l_i & 0 & l_i \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2 F^0(ii)-[l_i]\sum_{k>0}^{\infty}\begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2 F^k(ii)\right] \\
&= \frac{1}{4l_i+1}\left[2[l_i]F^0(ii)-F^0(ii)-[l_i]\sum_{k>0}\begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2 F^k(ii)\right] \\
&= F^0(ii)-\frac{2l_i+1}{4l_i+1}\sum_{k>0}\begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2 F^k(ii)
\end{aligned} \tag{1.81}
$$

综合起来，方程(1.80)和(1.81)即被分别称为非同科的和同科的两电子库仑相互作用的球对称平均值。这里，我们要突出地强调方程(1.80)和(1.81)结果的“球对称”性质：首先应看清楚，在方程(1.81)的第二大项中，尽管表面呈现出的是$\{F^k(ii)|k>0\}$，但由方程(1.69)和(1.71)可知，实际上这一大项的物理意义同方程(1.80)的第二大项一样，都是（分别为同科和非同科）两电子间的库仑交换相互作用能的球对称平均值；而库仑直接相互作用能的球对称平均值，不管是同科两电子间的还是非同科两电子间的，均仅为 F^0 一项。设想两个中心球对称的电荷分布 q_i 和 q_j，按照半经典的理论，位于半径为 r 厚度为 $\mathrm{d}r$ 的球壳之上的电荷量为$\mathrm{d}q=|P(r)|^2\mathrm{d}r$，易于证明：$F^0$ 正是这两个电荷分布 q_i 和 q_j 间的经典静电相互作用的势能。又由 $F^k,G^k>0$ 可知，源于电子全同性原理的交换相互作用，总使球平均库仑相互作用的势能变低。

至此，我们终于可以将一个组态的（球对称）平均能量表达式总结如下：

$$
\begin{aligned}
E_{\mathrm{av}} &= \sum_{i=1}^{N}\left\langle i\left|-\frac{1}{2}\nabla^2\right|i\right\rangle_{\mathrm{av}}+\sum_{i=1}^{N}\left\langle i\left|-\frac{Z}{r_1}\right|i\right\rangle_{\mathrm{av}} \\
&\quad+\sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1}\left\langle ij\left|\frac{1}{r_{12}}\right|ij\right\rangle_{\mathrm{av}}-\left\langle ij\left|\frac{1}{r_{12}}\right|ji\right\rangle_{\mathrm{av}}
\end{aligned} \tag{1.82}
$$

如果定义处于支壳层(n_il_i)的一个电子的组态平均能量为

$$
E^i = E_k^i + E_n^i + \sum_{j\neq i}^{N} E^{ij} \tag{1.83}
$$

那么,处在组态 $\left\{\prod_{m=1}^{q}(n_m l_m)^{w_m}, \sum_{m=1}^{q} w_m = N\right\}$ 之内由 N 个电子和一个原子核构成的总系统的组态平均总能量为

$$E_{\mathrm{av}} = \sum_{i=1}^{N} E_k^i + \sum_{i=1}^{N} E_n^i + \sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1} E^{ij} = \sum_{i=1}^{N}\left(E_k^i + E_n^i + \frac{1}{2}\sum_{j(\neq i)=1}^{N} E^{ij}\right)$$

$$= \sum_{i=1}^{N}\left(E^i - \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}^{N} E^{ij}\right) \tag{1.84}$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}(E_k^i + E_n^i + E^i) = \sum_{m=1}^{q} w_m\left\{\left[(E_k^m + E_n^m) + \frac{w_m - 1}{2}E^{mm}\right] + \frac{1}{2}\sum_{l\neq m}^{q} w_l E^{ml}\right\} \tag{1.85}$$

在方程(1.85)中,E_k^m、E_n^m、E^{mm}、E^{ml} 分别可由方程(1.52)、(1.53)、(1.81)、(1.80)求出。于是,方程(1.85)就成了欲求组态平均能量的最终结果,同时也成了我们所推荐的自洽场方法的起点。这里,我们还是要为初学者解释一下求和 $\sum_{j(\neq i)=1}^{N}$ 或 $\sum_{j\neq i}^{N}$ 的含义。由于这里给出的求和上限为 N,可知这个求和是对所有 N 个电子逐个进行的,于是其中的 i 只能代表某一个电子,而 $j\neq i$ 中的 j 则可能是电子 i 以外的其他所有$(N-1)$个电子中的一个,既包括与电子 i 同科的也包括与它非同科的。对比地,在 $\sum_{l\neq m}^{q} w_l E^{ml}$ 中,求和是对 $l\neq m$ 的$(q-1)$个电子支壳层逐层进行的,这时电子 l 当然不可能与电子 m 同科了。

08-2　Hartree-Fock 方程组

我们在 08 节中的基本任务是要定量地决定呈现在一个组态 $\left\{\prod_{m=1}^{q}(n_m l_m)^{w_m}, \sum_{m=1}^{q} w_m = N\right\}$ 之内的所有旋轨函数$\{\varphi_i(\vec{r}) = \frac{1}{r}P_{n_i l_i}(r)\cdot Y_{l_i m_{li}}(\theta,\phi)\cdot\sigma_{m_{si}}(s_z), 1\leqslant i\leqslant N\}$中唯一尚未确知的径向函数因子$\{P_{n_k l_k}(r), 1\leqslant k\leqslant q\}$(注意,在所推荐的自洽场方法中,在一个支壳层$(n_k l_k)^{w_k}$之内所有 w_k 个径向函数因子均为同一的 $P_{n_k l_k}(r)$)。由方程(1.85),我们已经掌握了任一组态的平均能量 E_{av} 的表达式。Hartree[30] 开创性地想到:如果有条件对全部这些径向函数做变分,从而最小化 E_{av},则可得到一个$\{P_{n_k l_k}(r), 1\leqslant k\leqslant q\}$所遵从的方程组(这里,我们认为已经没有必要历史地细述当年 Hartree 没有考虑库仑交换所得到的 Hartree 方程组与现在正在讨论的由于 Fock 首先添加了库仑交换所得到的 Hartree-Fock 方程组之间的差别了),后来的人们称该方程组为 Hartree-Fock 方程组。如果说 Hartree-Fock 方程组的导出是我们所看到的 Hartree 智慧所成就的自洽场逻辑美学中强固的

根，那么 Hartree-Fock 方程组的求解则是我们所看到的 Hartree 智慧所成就的自洽场逻辑美学中辉煌的果。下面，就来依次讨论 Hartree-Fock 方程组的导出和求解。

应当牢记，原子结构学问的宗旨是要求得对象原子的定态(尤其是其中的束缚态)能量及相应的定态波函数。在中心场近似下(由方程(1.29)所表征)，原子的一个定态近似地由一个组态之内某个耦合的交换反对称化波函数来描写。我们在 08-1 节中所得到的组态平均能量 E_{av} 正是表示着一个组态之内所有近似定态能量的等权平均值；人们从物理上形象地称 E_{av} 为该组态内所有近似定态能量的重心；事实上，E_{av} 具有全部近似定态能量的球对称平均的性质。在物理学的基本原理中，有非常重要的一条，即：物理体系只能有条件地存在于使其能量最低的自然状态之下。观察方程(1.85)及方程(1.52)、(1.53)、(1.81)、(1.80)，人们立刻看到，E_{av} 正是一个组态之内所有尚未确知的径向函数$\{P_{n_kl_k}(r), 1\leqslant k\leqslant q\}$的泛函。这就是说，如果有条件地一个个对这些径向函数做出改变$\{\delta P_{n_kl_k}(r), 1\leqslant k\leqslant q\}$，这些改变的结果应使体系进入其自然状态，即使其能量达到稳定的最低的状态。现在剩下的问题是，什么应是在改变$\{\delta P_{n_kl_k}(r), 1\leqslant k\leqslant q\}$中应满足的“条件”呢？这些条件应是：①作为束缚态，应在初始设置$\{P_{n_kl_k}(0)=0, P_{n_kl_k}(\infty)=0, 1\leqslant k\leqslant q\}$之下，持续保证$\{\delta P_{n_kl_k}(0)=0, \delta P_{n_kl_k}(\infty)=0, 1\leqslant k\leqslant q\}$；②必须设法使角量子数相同而主量子数不同的两径向函数间保持正交性 $\left\{\int_0^\infty P_{n_kl_k}(r_1)P_{n_ll_k}(r_1)\mathrm{d}r_1 = \delta_{n_kn_l}\right\}$(其他种两轨函数间的正交性已由球谐函数的性质自动保证)；③所有径向函数应是归一化的：$\left\{\int_0^\infty P^*_{n_kl_k}(r_1)P_{n_kl_k}(r_1)\mathrm{d}r_1 = \int_0^\infty |P_{n_kl_k}(r_1)|^2\mathrm{d}r_1 = 1, 1\leqslant k\leqslant q\right\}$。于是，这里的问题就成为，在满足上述条件下，通过改变$\{\delta P_{n_kl_k}(r), 1\leqslant k\leqslant q\}$使原子的组态平均能量 E_{av} 达到最低：

$$\delta_k\left\{E_{av} - \sum_{j=1}^{q}\varepsilon_j w_j\int_0^\infty P_j^* P_j\mathrm{d}r_1 - \sum_{j=1}^{q}\sum_{t\neq j}^{q}\delta_{l_jl_t}\varepsilon_{jt}w_jw_t\int_0^\infty P_j^* P_t\mathrm{d}r_1\right\} = 0, \quad 1\leqslant k\leqslant q \tag{1.86}$$

式(1.86)是一个由 q 个方程组成的方程组。其中，δ_k 表示对支壳层径向函数 $P_{n_kl_k}(r)$ 的变分 $\delta P_{n_kl_k}(r)$；ε_j 是为保证 w_j 个 $P_j\equiv P_{n_jl_j}$ 的归一性 $\int_0^\infty P^*_{n_jl_j}(r_1)P_{n_jl_j}(r_1)\mathrm{d}r_1 = 1$ 而设的拉格朗日待定乘子；$\delta_{l_jl_t}\varepsilon_{jt}$ 是为保证角量子数相同而主量子数不同的占据数分别为 w_j 和 w_t 的两支壳层径向函数 $P_{n_jl_j}(r)$ 和 $P_{n_t\neq n_j,l_j}(r)$ 间的正交性 $\int_0^\infty P^*_{n_jl_j}(r_1)P_{n_t\neq n_j,l_j}(r_1)\mathrm{d}r_1 = 0$ 而设的拉格朗日待定乘子。由方程(1.85)，做 δ_iE_{av}，可得

$$\delta_iE_{av} = w_i\left\{\delta_iE_k^i + \delta_iE_n^i + \frac{1}{2}(w_i-1)\delta_iE^{ii} + \frac{1}{2}\sum_{t\neq i}^{q}w_t\delta_iE^{it} + \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}^{q}w_j\delta_iE^{ji}\right\}$$

$$= w_i\left\{\delta_i E_k^i + \delta_i E_n^i + \frac{1}{2}(w_i - 1)\delta_i E^{ii} + \sum_{j\neq i}^{q} w_j \delta_i E^{ij}\right\} \tag{1.87}$$

将方程(1.87)代入(1.86)，且除以非零占据数 w_i，可得

$$\delta_i E_k^i + \delta_i E_n^i + \frac{1}{2}(w_i - 1)\delta_i E^{ii} + \sum_{j\neq i}^{q} w_j \delta_i E^{ij}$$

$$= \varepsilon_i \delta_i \int_0^\infty P_i^* P_i \mathrm{d}r_1 + \sum_{j\neq i}^{q} \delta_{l_j l_i} w_j \left\{\varepsilon_{ij}\delta_i \int_0^\infty P_i^* P_j \mathrm{d}r_1 + \varepsilon_{ji}\delta_i \int_0^\infty P_j^* P_i \mathrm{d}r_1\right\} \tag{1.88}$$

在上面的推导中，我们一直假设径向函数为复函数，以明确标记它们是来自左矢量还是右矢量；其实，在数学上，并没有什么必要作这样的选择（请看，氢原子的径向函数就已被选成为实函数）。因此，下面我们将它们设为实函数，于是方程(1.52)、(1.53)、(1.69)、(1.71)分别蜕变为

$$E_k^i = \frac{1}{2}\int_0^\infty P_{n_i l_i}(r_1)\left[-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r_1^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r_1^2}\right]P_{n_i l_i}(r_1)\mathrm{d}r_1 \tag{1.52$'$}$$

$$E_n^i = \int_0^\infty - Z/r_1 P_i^2(r_1)\mathrm{d}r_1 \tag{1.53$'$}$$

$$F^k(ij) \equiv R^k(ij, ij) = \int_0^\infty\int_0^\infty \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} P_i^2(r_1)P_j^2(r_2)\mathrm{d}r_1\mathrm{d}r_2 \tag{1.69$'$}$$

$$G^k(ij) \equiv R^k(ij, ji) = \int_0^\infty\int_0^\infty \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} P_i(r_1)P_j(r_2)P_j(r_1)P_i(r_2)\mathrm{d}r_1\mathrm{d}r_2 \tag{1.71$'$}$$

而方程(1.88)也蜕变为

$$\delta_i E_k^i + \delta_i E_n^i + \frac{1}{2}(w_i - 1)\delta_i E^{ii} + \sum_{j\neq i}^{q} w_j \delta_i E^{ij}$$

$$= \varepsilon_i \delta_i \int_0^\infty P_i^2(r_1)\mathrm{d}r_1 + \sum_{j\neq i}^{q} \delta_{l_j l_i} w_j 2\varepsilon_{ij}\delta_i \int_0^\infty P_i(r_1)P_j(r_1)\mathrm{d}r_1 \tag{1.88$'$}$$

注意到

$$\int_0^\infty P_i\left(-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r_1^2}\right)(\delta P_i)\mathrm{d}r_1 = \left[P_i\left(-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r_1}\right)(\delta P_i)\right]_0^\infty - \int_0^\infty \left(\frac{\mathrm{d}P_i}{\mathrm{d}r_1}\right)\left(-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r_1}(\delta P_i)\right)\mathrm{d}r_1$$

$$= -\left[\left(\frac{\mathrm{d}P_i}{\mathrm{d}r_1}\right)(-\delta P_i)\right]_0^\infty + \int_0^\infty \left(\frac{\mathrm{d}^2 P_i}{\mathrm{d}r_1^2}\right)(-\delta P_i)\mathrm{d}r_1$$

$$= \int_0^\infty (\delta P_i)\left(-\frac{\mathrm{d}^2 P_i}{\mathrm{d}r_1^2}\right)\mathrm{d}r_1$$

所以，由方程(1.52′)，可知

$$\delta_i E_k^i = \int_0^\infty (\delta P_i)\left[-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r_1^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r_1^2}\right]P_i \mathrm{d}r_1 \tag{1.89}$$

又注意到

$$\delta_i F^k(ii) = 2\int_0^\infty\int_0^\infty \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}\{\delta P_i(r_1)\}P_i(r_1)P_i^2(r_2)\mathrm{d}r_1\mathrm{d}r_2$$

$$+2\int_0^\infty\int_0^\infty \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} P_i^2(r_1)\{\delta P_i(r_2)\} P_i(r_2)\mathrm{d}r_1\mathrm{d}r_2$$

$$=4\int_0^\infty\int_0^\infty \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \{\delta P_i(r_1)\} P_i(r_1) P_i^2(r_2)\mathrm{d}r_1\mathrm{d}r_2 \tag{1.90}$$

和

$$\delta_i G^k(ij)=\int_0^\infty\int_0^\infty \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \{\delta P_i(r_1)\} P_j(r_2) P_j(r_1) P_i(r_2)\mathrm{d}r_1\mathrm{d}r_2$$

$$+\int_0^\infty\int_0^\infty \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} P_i(r_1) P_j(r_2) P_j(r_1)\{\delta P_i(r_2)\}\mathrm{d}r_1\mathrm{d}r_2$$

$$=2\int_0^\infty\int_0^\infty \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \{\delta P_i(r_1)\} P_j(r_2) P_j(r_1) P_i(r_2)\mathrm{d}r_1\mathrm{d}r_2 \tag{1.91}$$

特别地注意到：变分$\{\delta P_{n_kl_k}(r),1\leqslant k\leqslant q\}$，除了须满足$\{\delta P_{n_kl_k}(0)=0,\delta P_{n_kl_k}(\infty)=0,1\leqslant k\leqslant q\}$的边条件外，其形式应是完全自由的。因此，这里我们可让变分 $\delta P_i(r_1)$ 在某点 $r_1=r$ 紧邻之外的其他任何地方为零。于是，由于 $P_i(r_1)$ 和$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r_1^2}P_i(r_1)$等均需为 r_1 的连续函数，比如说，

$$\delta_i\int_0^\infty P_i^2(r_1)\mathrm{d}r_1=2\int_0^\infty\{\delta P_i(r_1)\}P_i(r_1)\mathrm{d}r_1=2P_i(r)\int_0^\infty\{\delta P_i(r_1)\}\mathrm{d}r_1$$

类似地，将此变分形式代入方程(1.88′)的所有变分之中，且将所得方程两边同时除以共有因子 $2\int_0^\infty\{\delta P_i(r_1)\}\mathrm{d}r_1$ 之后，即可得到如下方程：

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}+\frac{l_i(l_i+1)}{2r^2}-\frac{Z}{r}+\sum_{j=1}^{q}(w_j-\delta_{ij})\int_0^\infty\frac{P_j^2(r_2)}{r_>}\mathrm{d}r_2-(w_i-1)A_i(r)\right]P_i(r)$$

$$=\varepsilon_iP_i(r)+\sum_{j(\neq i)=1}^{q}w_j[\delta_{l_il_j}\varepsilon_{ij}+B_{ij}(r)]P_j(r),\quad 1\leqslant i\leqslant q \tag{1.92}$$

其中

$$A_i(r)=\frac{2l_i+1}{4l_i+1}\sum_{k>0}\begin{pmatrix}l_i & k & l_i\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2\int_0^\infty\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}P_i^2(r_2)\mathrm{d}r_2 \tag{1.93}$$

$$B_{ij}(r)=\frac{1}{2}\sum_{k=0}\begin{pmatrix}l_i & k & l_j\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2\int_0^\infty\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}P_j(r_2)P_i(r_2)\mathrm{d}r_2 \tag{1.94}$$

毋庸赘言，其实，式(1.92)所代表的是一个由 q 个(组态中占据支壳层数目：$1\leqslant i\leqslant q$)方程所组成的方程组，称为原子一个组态的球对称平均 Hartree-Fock 方程组(简记为 HF 方程组)。其中，$r_<$ 和 $r_>$ 为 r 和 r_2 中的小者和大者。下面，我们再依次总结一下方程(1.92)中各项的由来和物理意义：

(1)方程左边前两项来自对于第 i 号支壳层的一个电子的动能 E_k^i 的变分。

(2)方程左边第三项来自对于第 i 号支壳层的一个电子的核势能 E_n^i 的变分。

(3)方程左边第四项来自对于其他所有(包括与它同科的和非同科的)电子与

第 i 号支壳层的一个电子的库仑直接相互作用能的变分。记得，在推导方程(1.81)和(1.82)时，我们曾经说过："库仑直接相互作用能的球对称平均值，不管是同科两电子间的还是非同科两电子间的，均仅为 F^0 一项。设想两个中心球对称的电荷分布 q_i 和 q_j，按照半经典的理论，位于半径为 r 厚度为 $\mathrm{d}r$ 的球壳之上的电荷量为 $\mathrm{d}q=|P(r)|^2\mathrm{d}r$，易于证明：$F^0$ 正是这两个电荷分布 q_i 和 q_j 间的经典静电相互作用的势能。"现在，我们来证明这个论断。

考虑一个荷电为 Z 的原子核，在其周边球对称地分布着第 j 支壳层一个电子的电子云。设该电子云的几率密度为 $\rho_j(r)$（因为 j 电子云分布是球对称的，故 ρ 只与 r 有关），则应有

$$1=\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\int_0^{\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{\infty}r^2\mathrm{d}r\rho_j(r)=4\pi\int_0^{\infty}r^2\mathrm{d}r\rho_j(r)=\int_0^{\infty}P_j^2(r)\mathrm{d}r$$

于是，我们得知第 j 支壳层一个球对称分布的或球平均的电子密度分布为

$$\rho_j(r)=\frac{P_j^2(r)}{4\pi r^2}\tag{1.95}$$

现在，来考虑一个距核为 r_1 的试探电子（电量为一个原子单位）。经典电磁学告诉我们，与核距离大于 r_1 的 j 电子电荷分布施加到试探电子之上的力为零，而与核距离小于 r_1 的 j 电子电荷分布施加到试探电子之上的力就像这些电荷全都集中到球心之上了一样。因此，试探电子受到的力为

$$F=r_1^{-2}\left[-Z+\int_0^{r_1}\rho_j(r_2)4\pi r_2^2\mathrm{d}r_2\right]=r_1^{-2}\left[-Z+\int_0^{r_1}P_j^2(r_2)\mathrm{d}r_2\right]$$

于是，距核为 r 的试探电子的势能为

$$\begin{aligned}V(r)&=\int_r^{\infty}F(r_1)\mathrm{d}r_1=-\int_r^{\infty}\frac{Z}{r_1^2}\mathrm{d}r_1+\int_r^{\infty}\frac{1}{r_1^2}\int_0^{r_1}P_j^2(r_2)\mathrm{d}r_2\mathrm{d}r_1\\&=\left[\frac{Z}{r_1}\right]_r^{\infty}+\left[-\frac{1}{r_1}\int_0^{r_1}P_j^2(r_2)\mathrm{d}r_2\right]_r^{\infty}+\int_r^{\infty}\frac{1}{r_1}P_j^2(r_1)\mathrm{d}r_1\\&=-\frac{Z}{r}+\frac{1}{r}\int_0^{r}P_j^2(r_2)\mathrm{d}r_2+\int_r^{\infty}\frac{1}{r_2}P_j^2(r_2)\mathrm{d}r_2\\&=-\frac{Z}{r}+\int_0^{\infty}\frac{1}{r_>}P_j^2(r_2)\mathrm{d}r_2\end{aligned}\tag{1.96}$$

其中，$r_>$ 为 r 和 r_2 中的大者。因此，我们运用半经典理论再一次论证了方程(1.92)左边第四项来自其他所有（包括与它同科的和非同科的）电子与第 i 号支层的一个电子的库仑直接相互作用。这一项也是当年 Hartree 导出的用做自洽场计算的其他所有电子作用在目标电子上的势能，后人称其为 Hartree 势 $V_H(r)$：

$$V_H(r)=\sum_{j=1}^{q}(w_j-\delta_{ij})\int_0^{\infty}\frac{P_j^2(r_2)}{r_>}\mathrm{d}r_2\tag{1.97}$$

(4)方程左边最后一项来自与目标电子同一支层的所有其他(w_i-1)个电子与该电子的库仑交换相互作用能的变分。

(5)方程右边第二大项中的最后一项来自与目标电子 i 不同支层的所有其他 $\sum\limits_{j(\neq i)=1}^{q} w_j$ 个电子和该电子的库仑交换相互作用能的变分。若将

$$-\frac{\sum\limits_{j\neq 1} w_j B_{ij}(r) P_j(r)}{P_i(r)}$$

看成是相应的库仑交换相互作用势能(尽管当 $n_i - l_i - 1 > 0$ 时,由于 $P_i(r)$在 r 轴上存在零点,使得这种看法在具体计算中并不总是很实用,但在观念上却大有用处),那么,经由方程(1.92)～(1.94),我们便可终于在此看到在方程(1.29)中的中心场势能函数

$$U_i(r) = -\frac{Z}{r} + \sum_{j=1}^{q}(w_j - \delta_{ij})\int_0^{\infty} \frac{P_j^2(r_2)}{r_>}\mathrm{d}r_2 - (w_i - 1)A_i(r) - \sum_{j(\neq i)=1}^{q} \frac{w_j P_j(r)}{P_i(r)} B_{ij}(r)$$

注意,方程(1.92)中的离心势 $l_i(l_i+1)/(2r^2)$来自方程(1.29)中的动能算符,$-(1/2)\nabla_i^2$。

(6)方程右边第二大项中的前一项涉及拉格朗日待定乘子 $\delta_{l_i l_j}\varepsilon_{ij}$,设置它们是为了保证角量子数相同而主量子数不同的两支层旋轨函数中径向函数间的正交性。如果没了它们,就没了任何机制去管这两类径向函数间的正交性问题;设置了它们并且通过“试差法”调整它们的数值,即相当于将原本并不正交的解线性地组合起来,使得组合后的新解实现正交化。这是在一个线性空间中在非正交基矢的基础上构造正交基矢的基本思路。上面所说,都是人们早已充分注意到了的;下面所要强调的,虽然是一个非常显然的,但却总是有一些人常常易于忽略的事实:上述正交性只存在于基于同一个变分对象的一次自洽场迭代成功后的结果之中。读者会记得,在 08-1 节中在解释为什么我们建议求取径向函数的努力从求得组态平均能量开始的第二个原因时,曾用了不小的篇幅讨论过这个问题。不过,由于那时对所论问题未能给出具体的数学模式,所以读者难免看不懂其中的道理。现在,人们由 HF 方程组可以清楚看到,任一电子旋轨函数中径向函数 $P_i(r)$的具体形状均与它实际受到的势函数(包括其他电子与它之间的库仑直接和交换相互作用)的具体情况直接相关,而这些势函数的具体情况又与作为 HF 方程组本源的变分对象直接相关。也就是说,由于 $P_i(r)$的具体形状直接决定于变分对象,所以它们之间的正交性也就决定于变分对象;拉格朗日待定乘子 $\delta_{l_i l_j}\varepsilon_{ij}$ 只能在同一个变分对象之内起作用,它们不具有在不同变分对象之间起作用的能力,所以由拉格朗日待定乘子 $\delta_{l_i l_j}\varepsilon_{ij}$ 的设置和调整所可能产生的在角量子数相同而主量子数不同的两支层旋轨函数中径向函数间的正交性只存在于基于同一个变分对象的一次自洽场迭代成功后的结果之中。

(7)方程右边第一项中的拉格朗日待定乘子 ε_i 的设置和调整，是为了实现径向函数 P_i 的归一化。一旦运用试差法调整 ε_i 的值从而得到了第 i 个 HF 方程的归一化解 P_i 之后，我们将要证明，ε_i 具有明确的物理意义。为此，让我们用径向函数 $P_i^*(r)$ 左乘方程(1.92)的两边，并且对 r 积分，由方程(1.52)、(1.53)、(1.81)、(1.80)和(1.83)，易知

$$\varepsilon_i = E_k^i + E_n^i + \sum_{j(\neq i)=1}^{N} E^{ij} = E^i \tag{1.98}$$

于是，澄清 ε_i 物理意义的任务转化为对 E^i 的解释。下面，让我们来考虑一类最常见的电离过程，在这类过程中，当有一个电子从处在基组态的原子的最小束缚的支层中逸出后，其他$(N-1)$个电子的$\{n_i l_i \mid 1 \leqslant i \leqslant N-1\}$量子数均未发生任何变化，由方程(1.84)的第一个等号可知，该离子与原子的组态平均能差为

$$\begin{aligned}\Delta E_{\mathrm{av}} &= (E_{\mathrm{av}})_{\mathrm{ion}} - (E_{\mathrm{av}})_{\mathrm{atom}} \\ &= \Big(\sum_{i=1}^{N-1} E_k^i + \sum_{i=1}^{N-1} E_n^i + \sum_{i=2}^{N-1}\sum_{j=1}^{i-1} E^{ij}\Big)_{\mathrm{ion}} - \Big(\sum_{i=1}^{N} E_k^i + \sum_{i=1}^{N} E_n^i + \sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1} E^{ij}\Big)_{\mathrm{atom}}\end{aligned} \tag{1.99}$$

现在，让我们再仔细想想方程(1.99)的本意应是什么：在该原子的基组态中，有 N 个电子，分别占据着 q 个支壳层；由于电离是在基组态原子的束缚最小的支壳层中跑掉了一个电子，与此同时，剩下的$(N-1)$个电子仍停留在原有的轨道上没动，没有任何一个电子因有电子电离自己也乘机跳变到束缚较小的支壳层。所以，可以断定，基组态原子经过这种形式的电离后，所得到的离子组态肯定也是该离子的基组态。由于这里涉及了“剩下的$(N-1)$个电子仍停留在原有的轨道上没动”这个说法，所以有必要再一次解释“轨道弛豫”这个概念。中文“弛豫”这个字眼儿有些文绉绉的，往往让人不得要领。其实，比对一下对应的英文单词 relaxation 就一目了然了：原来“弛豫”的根在于“弛”，有着放松或松动的意思。对比电离前后同名电子轨道的径向函数，尽管它们的名字(即量子数)没有变，但是它们形状的细节必将有所不同，因为方程(1.92)告诉我们，电离前后作用在每个电子径向函数 P_i 上的势函数已均不相同。这就是说，电离后同名电子的径向函数 P_i 必定不会滞留在电离前的形状上而一成不变，或多或少(取决于电离的具体情况)，它们的形状总会有所改变，我们就将这种改变称为电子的“轨道弛豫”。但是，如果有人故意不计这种改变而去计算方程(1.99)，则在这种无弛豫假设下的方程(1.99)近似成为

$$\Delta E_{\mathrm{av}} \cong -\Big(E_k^N + E_n^N + \sum_{j=1}^{N-1} E^{Nj}\Big)_{\mathrm{atom}} = -(E^N)_{\mathrm{atom}} \tag{1.100}$$

由方程(1.98)和(1.100)可知，球平均原子的 HF 方程的本征值 $\varepsilon_i = E^i$ 之负等于在不计轨道弛豫的近似下一个支壳层$(n_i l_i)$中的电子的组态平均电离能。由于 Koopmans[31] 首先得出了上述结论，后人将其称之为 Koopmans 定理。事情到了

这里,我们真正要讲的故事还没有开始。这里,我们想通过一个曾经实实在在发生过的事件向读者阐明物理分析的基本途径。说起物理分析,本书到这里已经是第二次集中提起它了。第一次提起它,是在 04 节的开头。那里说:“物理分析的要旨是抓住对象体系内最主要的相互作用,并且密切注视它们在不同具体条件下的消长规律及其演变结果”。显然,那里说的是物理分析的“视野”问题;即应把眼睛盯在哪里的问题;亦即物理分析的“战略”问题。现在,我们要提出物理分析的“手段”问题;即应走什么路径的问题;亦即物理分析的“战术”问题。对此,我们给出的命题是:“看准每个事件的影响方向和影响量”。现在,就让我们通过下面的实例来论证这个命题。

有如上述,根据 Koopmans 定理,可以计算得出无轨道弛豫近似下的组态平均电离能;平行地,也可以实际地分别对原子和离子的相应组态平均能量做变分,从而得到它们各自的 HF 方程组,因而在求解得到它们各自不同的两套径向函数之后,分别求得它们各自的组态平均能量,对两者做差即可得到考虑了轨道弛豫之后的组态平均电离能。令人惊奇的是,当将上述两种计算得到的组态平均电离能与实验结果作比较时,发现的结果竟然是:无轨道弛豫近似下的组态平均电离能的理论值更接近于实验值! 怎么会这样? 将本来就应有的轨道弛豫效应考虑了进来的结果怎么反倒会比无视这种效应所得到的结果还差呢?! 要回答这个问题,必须首先从物理分析的“战略”方面开始,即先看全了对象体系内最主要的相互作用都有哪些:由方程(1.23),我们已经熟知,应该纳入我们视野的相互作用主要有两类:一类是库仑静电相互作用,另一类是旋轨相互作用(特指电子自旋与其自身轨道间的相互作用)。由方程(1.51)后面的讨论,我们已经知道,旋轨相互作用对组态平均能量没有贡献,因此这类相互作用与此处所论的问题无关。于是,这里发生的事情肯定只与库仑静电相互作用有关,更确切地说,肯定只与两两电子之间的库仑静电相互作用有关,因为理论处理电子与核之间的库仑静电相互作用没有任何困难,也无须做任何近似处理。将事情的逻辑逼到这个地步,人们的眼前就立刻豁然开朗了:在这里,理论的电离能(不管是否考虑了轨道弛豫)是由分别计算了离子基组态的平均能量和原子基组态的平均能量后再将两者做差得到的。这就是说,上述算法是建立在中心场近似(即单组态近似)之下的,即只用一个组态去描写原子(或离子)的(一群)基态,并没有考虑到曾经在 07-10 节的第三、第四及 07-11 节中着力强调过的“电子相关”效应。于是,现在的问题就归结为:客观存在的电子相关将如何影响对象原子和离子(各一群)基态能量呢? 至此,事情已经进展到物理分析的“战术”方面了。我们先来看看在既考虑客观存在的轨道弛豫又考虑客观存在的电子相关后的物理内涵最丰富的框架下所得结果将会怎样。首先分析电子相关分别对原子和离子的基态能量的影响方向:考虑了电子相关之后,无论是对于原子而言还是对于离子而言,体系的基态能量较之于

考虑电子相关之前的基组态平均能量均会有所降低。为了更醒目地看清这一点，让我们回顾一下二级微扰能量表达式

$$\Delta E_g^{(2)} = \sum_{p\neq g} \frac{|\langle \varphi_p \mid W \mid \varphi_g \rangle|^2}{E_g^0 - E_p^0} \tag{1.101}$$

在方程(1.101)中，E_g^0 表示未受扰时原子或离子的基组态平均能量，φ_g 表示未受扰时原子或离子的基组态波函数；E_p^0 表示未受扰时原子或离子的其他组态的平均能量，φ_p 表示未受扰时原子或离子的其他组态的波函数；W 表示微扰哈密顿量，由方程(1.29)和(1.30)可知，这里的 W 应为

$$W = V - \sum_{i=1} \xi_i(r_i)\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \tag{1.102}$$

$\Delta E_g^{(2)}$ 则表示基态原子或基态离子在受扰后的二级能量移动。由方程(1.101)右边的分母立即可知，由于体系其他组态的平均能量都高于基组态的平均能量，所以在考虑了电子相关之后，体系的(不论是原子的还是离子的)基态能量肯定比原来的基组态的平均能量来得更低。这样，我们就首先确定了电子相关对于体系基态能量的影响方向。下面，让我们来讨论电子相关对于体系基态能量的影响量(大小)。这件事说起来相对简单。我们在这里所面对的两个体系的差别在于它们之间相差了一个电子，即对象离子比相应的原子(在束缚最小的支层中)少了一个电子。易于想见，在这样两个体系中对电子相关能的大小作比较，电子个数较多者(即相应地，电子密度较大者)的相关能的绝对值必然更大些。注意到，对象离子的基组态能量本来就高于相应原子的基组态能量，现在考虑了电子相关效应后，上边的能降又比下边的能降来得小，所以两体系的新能差必定变得更大了。现在，该轮到讨论在既不考虑轨道弛豫也不考虑电子相关的算法(即 Koopmans 定理)下所得结果意味着什么的时候了。在这种算法下，用以计算离子基组态平均能量的径向函数沿用了由对原子基组态能量的条件变分(使原子基组态能量变得最低)所得到的那套径向函数。由这套径向函数计算得到的离子基组态平均能量肯定要高于直接由对离子基组态平均能量做条件变分(使离子基组态能量变得最低)所得到的那套径向函数计算得到的离子基组态平均能量。于是，与只考虑到轨道弛豫而未考虑到电子相关的计算结果相比，按照 Koopmans 定理所计算得到的组态平均电离能肯定要更大些。综合起来，我们看到，由既没有考虑轨道弛豫也没有考虑电子相关的 Koopmans 定理所计算得到的基组态平均电离能与由既考虑了轨道弛豫又考虑了电子相关的物理内涵最丰富的算法所计算得到的基态平均电离能，均比由只考虑到轨道弛豫而未考虑到电子相关的算法所计算得到的基组态平均电离能来得大。人们有理由相信，由物理内涵最丰富的算法所计算得到的理论值应更接近于实验值。于是，这里我们看到了如下可能性：由物理内涵最寡的算法所计算得到的理论值有时反而可能更接近于实验值！这是很值得

人们警惕的一件事。最后，我们当然应该明确指出上述故事的最初演绎者[32]。

至此，我们在中心场近似下完成了（基于组态平均能量的）Hartree-Fock 方程组的导出。

下面，让我们讨论 Hartree-Fock 方程组的求解。也许在事前就应当申明，这里即将给出的讨论，不是也不必是事无巨细、面面俱到的平铺直叙，而是重在逻辑推演的物理—数学。我们相信，读者真正感兴趣并会实有所获的，应该是这些东西。

观察式(1.92)，发现它是一个由 q 个（对象原子的占据支壳层数目）非齐次方程耦合在一起的积分-微分方程组。在待求的每个支层径向函数的本征方程中，都有全部未知的 q 个支层的径向函数作为积分势函数中被积函数的一部分参与进来。因此，乍一看去，这似乎是一个解不开的死结。在这个看似死结面前，Hartree 智慧的过人之处在于，他在这个难题中看到了两个具有开创意义的东西：第一，波函数与势函数之间存在自洽性（self-consistency）。这就是说，Hartree 看到，作为一个整体，（基于组态平均能量的）HF 方程组中的全体待求函数，不管它们是在波函数的位置上还是在势函数的位置上，唯一地决定于由已知的库仑静电相互作用所维系的体系的特殊性：包括原子序数 Z，电子个数 N，占据支壳层数 q，以及这 N 个电子在 q 个占据支壳层中的分布 $\{w_j \mid 1\leqslant j\leqslant q\}$；简而言之，就是：这些径向函数的全体自洽地决定于对象原子的原子序数和组态。第二，Hartree 充分地注意到，其实，人们对这些待求的径向函数并不是一无所知的（注意，我们曾在 08 节的开头用“事前均未确知的”的短语来形容它们），人们已经知道：①每个待求的径向函数的结点数目为 $\{n_j-l_j-1 \mid 1\leqslant j\leqslant q\}$；②当 $r\to\infty$ 时，所有待求函数 $P_{n_i l_j}(r)$ 所感受到的势函数均一致地趋向于 $-\dfrac{Z-N+1}{r}$（屏蔽效应）；③当 $r\to 0$ 时，它们以 $P_{n_j l_j}(r)\propto r^{l_j+1}$ 的方式趋于零（应有的类氢行为）；④除了解析的类氢原子径向函数之外，还有虽然不那么准确但却简单易得的诸如 Thomas-Fermi 原子波函数[33]等可供参考。总之，Hartree 首先看到的是，HF 方程组在总体上的自洽性和决定论，并没有一开始就陷入局部地显现在一个个方程中的势函数与波函数双未知的迷雾中而踟蹰无为。正是 Hartree 所看到的自洽性和决定论使他相信：如果一开始将一套虽然不能准确反映对象体系实际却与其相同组态的径向函数集作为输入试探函数，代入 HF 方程组(1.92)中各个方程积分势函数的相应位置上，那么就可立即求解输出一套新解，这套新解当然会不可避免地带有输入试探函数的印记，但是也必然印上由该具体的 HF 方程组所决定的对象原子本身的特征。如果将输出的这套新解作为新一轮试探函数，再次代入 HF 方程组(1.92)中各个方程积分势函数的相应位置上，那么又可立即求解输出一套新解。因为在新一轮输入函数中已经带有由该具体的 HF 方程组所决定的对象原子本身的特征，所以在新

一轮输出函数中必将更多地印上由该具体的 HF 方程组所决定的对象原子本身的特征。如此循环往复下去，所得到的解必然渐渐擦去首次输入的试探函数的印记，而逐次增加由该具体的 HF 方程组所决定的对象原子本身的特征。最终，应该大有希望求得 HF 方程组(1.92)的自洽解(当输入和输出函数在规定的容差之内一致时)。具体说来，Hartree 给出的自洽场迭代方案(iterative scheme based on self-consistent-field，SCF)如下：

(1)所谓迭代，就是并不指望(因为决无可能)一次性地得到方程组的准确解，而是采取循环迫近的方式逐次求解。

(2)在每一次循环迭代圈中，均设置了三个步骤：第一，设计该次迭代的输入试探函数集$\{P_j(r)|1\leqslant j\leqslant q|\}$；第二，在方程组中的每一个方程，比如，第 i 个方程中，用输入的$\{P_j(r)|1\leqslant j\leqslant q\}$计算 Hartree 势 V_H(1.97)，A_i(1.93)，B_{ij}(1.94)，并给出 ε_{ij} 的估计值；第三，求解方程组中的每一个方程，比如，第 i 个方程，以得到这一轮迭代的新解 $P_i(r)$。

(3)在每次迭代计算中，有几个具体环节需作如下说明：第一，对于 HF 方程组中的方程 i 而言，用该次迭代所用试探函数集中 $l_j=l_i$ 的试探函数 $P_{n_j\neq n_i,l_j=l_i}(r)$ 左乘之，并将所得方程对变量 r 做数值积分，即可估计出为保证角量子数相同而主量子数不同的径向函数间的正交性而设置的拉格朗日待定乘子 ε_{ij} 的数值；第二，在(2)的第一条中，我们给出了“设计该次迭代的输入试探函数集”的说法，这听起来就有些奇怪了：在此前猜测 Hartree 当年的想法时，不是已经说过“将输出的这套新解作为新一轮试探函数再次代入 HF 方程组”的吗？怎么实际做起来还需在每次迭代中重新设计输入的试探函数集呢？这其中的原因很简单：因为前者谈的是大道理，那时不宜论及技术细节去搅局；现在谈的是具体做法：第$(m+1)$次迭代的输入函数由第 m 次迭代的输出函数和输入函数的适宜的线性叠加做成：

$$P_i^{(m+1)}(\text{input}) = cP_i^m(\text{output}) + (1-c)P_i^m(\text{input}),\quad 1\leqslant i\leqslant q \tag{1.103}$$

这样做的目的很显然，要在迭代的收敛速度和稳定性之间建立平衡。一般取 $c=0.5$ 比较多见。当遇到计算某些激发的高角动量(如 d 和 f)轨道时，欲使迭代稳定收敛往往更加困难，在 Cowan 的书中载有专门的应对之策[34]，有兴趣的读者可去查阅。第三，至此，已经万事俱备，应该求解非齐次的分别以 ε_i 和 $P_i(r)$为本征值和本征函数的本征方程了。已有几种不同方法用以求解上述本征方程，下面介绍最直接了当的一种：为使电子径向密度(1.95)在 $r=0$ 处仍是有限的，必须将此处的边界条件设定为

$$P_i(r=0)=0 \tag{1.104}$$

当 r 很小时，由方程(1.27)的第一个等号可知，方程(1.92)中所有电子-电子间的相互作用能比之于电子动能和核对电子的势能而言都是可以忽略不计的，于是这

时所面临的微分方程蜕变为类氢原子的微分方程，因此方程在小 r 处的解应形如 $P_i \propto r^{l_i+1}$。若定义相应的比例因子（所谓“初始斜率”）为

$$a_0 \equiv \left[\frac{P_i(r)}{r^{l_i+1}}\right]_{r\to 0} \tag{1.105}$$

则可在这里暂且先给出 a_0 的一个任意值 $a_0^{(0)}$（按照约定，径向函数在 $r\to 0$ 处的值总是设为正值，所以应取 $a_0, a_0^{(0)}>0$）。由方程（1.104）和（1.105）开始，并暂先设定 ε_i 的一个值，则可从 $r=0$ 启动，由小到大对 r 数值积分（最常用的积分格式是由 Numerov[35] 提供的）方程（1.92）到某适当大的 r 处，以得到非齐次（inhomogeneous）方程（1.92）的一个特解 $P_i^I(\mathrm{r})$；平行地，若将方程（1.92）中的 ε_{ij} 和 B_{ij} 全部置为零，即可得到非齐次方程（1.92）所对应的齐次（homogeneous）方程。同样，由边条件（1.104）、（1.105）开始，对该齐次方程同样做数值积分，即可得到齐次方程的通解 $P_i^H(r)$。微分方程的基本理论告诉我们，非齐次方程的通解等于它所对应的齐次方程的通解与非齐次方程一个特解的线性叠加，所以方程（1.92）的通解应为

$$P_i(r) = P_i^I(r) + \alpha P_i^H(r) \tag{1.106}$$

其中，α 为一待定常数，它的数值可由束缚态径向函数必须满足的另一边界条件

$$\lim_{r\to\infty} P_i(r) = 0 \tag{1.107}$$

确定。由方程（1.106）可知，$P_i(r)$ 的初始斜率值为

$$a_0 = (1+\alpha)a_0^{(0)} \tag{1.108}$$

此外，我们可以定义并算得函数 P_i 的模为

$$\|P_i\| = \left[\int_0^\infty P_i^2(r)\mathrm{d}r\right]^{1/2} \tag{1.109}$$

注意到，a_0（经由 α）和 $\|P_i\|$ 两者的值均与 ε_i 的设定值有关，因此，可以在两个附带条件 $a_0>0$ 和 P_i 的结点数需为 (n_i-l_i-1) 的联合约束之下，通过一个次迭代手续（因为这里为寻找恰当的 ε_i 值所设置的迭代手续嵌套在 SCF 主迭代圈之内，故称其为“次迭代”。有关它的细节，这里就不赘述了）调整 ε_i 的值，使令 $\|P_i\|=1$，从而最终求得方程（1.92）的唯一解 $\{\varepsilon_i, P_i(r) \mid 1\leqslant i\leqslant q\}$。

09 本章结语

经过了漫长的旅程，我们终于可以在此宣告，作者预先设想的作为底定本书全局的“原子结构概论”算是完成了。关于读书的方法，千百年来，众说纷纭。在这里，作者不揣冒昧地试想向读者推荐的方法是：在刚刚踏入一个学科领域的时候，一定要千方百计地尽快把握住该领域学问的全貌和基本构架，不要一下子就陷入到某一局部的琐细资料中去，因为只有把握住全局才能收到高屋建瓴、通观

天下之效。作者当然晓得没有局部哪来全局的道理，当然也晓得一个脑中基本还是一片空白的学子走向把握全局路上的艰难。正因为作者深知此情此景，于是多年以来总在寻求一条能够通达彼岸之路。本书第一章的写作就算是这一努力的结果吧。作者建议，读者不要轻易地撇开第一章忙着往下读；作者希望，读者对本章的所有论理进行不懈地思辨；当然，若能就某些论题与作者直接发邮件对话，那将是对作者的莫大奖励。

第二章　单电子原子结构

010　何谓单电子原子?

全世界的原子与分子物理学界对“原子”的定义历来有广义和狭义之分。广义的原子涵盖了由一个原子核(核电荷数为 Z)和一定数目的核外电子(电子数为 N)组成的所有物理体系(包括了正负原子离子),而狭义的原子则是特指其中的电中性体系($Z-N=0$)。两者在不同的场合使用,并不会引起什么混淆和误解。本章所论的“单电子原子”就是采用了原子的广义概念,涵盖着 $N=1$ 而 Z 可为任一正整数的一类最简单的原子体系。

011　本书讨论单电子原子结构着眼在哪里?

学过初等量子力学的人都知道,在很少几个可以求得严格解析解的量子力学体系中,就包括了氢原子。因此,作者认为,本书完全没有必要再去重复那些早为人知的知识。那么,为什么还要设置这一章呢?作者的想法是:尽管单电子原子是原子中很特殊的另类,在它那里没有一般原子中都有的电子间的相互作用(因此也就没有令人头疼的电子相关),但研究它的结构还是在如下两个方面非常有用:第一,它的薛定谔方程的解析解即使在多电子原子那里仍然具有重要的借鉴意义(尽管达尔文早已得到了氢原子狄拉克方程的解析解,见文献[3],但对于在多电子原子中的借鉴意义而言,还是参考非相对论的薛定谔方程的结果更为方便实用)。这种借鉴,已经引导我们在本书第一章若干环节上得出了重要的结论。但是,我们在那里一直没得机会讨论这个解析解本身,因此,我们要在本章补上。第二,正如我们在 05 节中已经说过的,“当前的相对论原子结构理论基本上不得不仍然是以单电子的狄拉克理论为基础的理论”。可见,当人们关心原子结构的相对论效应时,首先了解该效应在单电子原子中的反映就成为必然的了。

012　单电子原子束缚态径向薛定谔方程的解析解(球坐标)

在球坐标下,单电子原子束缚态径向薛定谔方程

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}+\frac{l(l+1)}{2r^2}-\frac{Z}{r}\right]P_{nl}(r)=E_nP_{nl}(r) \tag{2.1}$$

的解析解为(参考文献[36])

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \tag{2.2}$$

$$P_{nl}(r) = -\left[\frac{Z(n-l-1)!}{n^2[(n+l)!]^3}\right]^{1/2} \rho^{l+1} e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho), \quad \rho = \frac{2Zr}{n} \tag{2.3}$$

其中,联属拉盖尔多项式 $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$形如:

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = -[(n+l)!]^2 \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{(-\rho)^k}{k!(n-l-1-k)!(2l+1+k)!} \tag{2.4}$$

观察方程(2.3)和(2.4),可知 $P_{nl}(r)$具有如下重要性质:

第一,当 $r \to 0$ 时,$P_{nl}(r) \propto r^{l+1} \to 0$。于是,由方程(1.36)可知,旋轨函数的径向部分 $R_{nl}(r) = P_{nl}(r)/r$ 在 $r=0$ 时的值只有当 $l=0$(电子处于 s 态)时才不为零。

第二,当 $r \to \infty$时,$P_{nl}(r) \propto e^{-Zr/n} \to 0$。

第三,联属拉盖尔多项式 $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ 的项数为$(n-l)$,它所含 r 的最高幂次为$(n-l-1)$,所以它的结点(即它在 r 轴上的零点)数目为$(n-l-1)$。

第四,举两个实例再更真切地观察一下 $P_{nl}(r)$ 的性质:

$$P_{2s}(r) = \sqrt{\frac{Z}{2}} Zr e^{-Zr/2} \left(1 - \frac{1}{2} Zr\right) \tag{2.5}$$

$$P_{3s}(r) = \frac{2\sqrt{Z}}{3\sqrt{3}} Zr e^{-Zr/3} \left[1 - \frac{2}{3} Zr + \frac{2}{27} (Zr)^2\right] \tag{2.6}$$

由方程(2.5)和(2.6)可知:

(1)$P_{2s}(r)$的结点在 $r=2/Z$ 处,$P_{3s}(r)$ 的第一个结点在 $r \approx 1.9/Z$ 处。可见,在 l 不变而 n 逐渐变大的过程中,$P_{nl}(r)$ 内结点的位置是大体稳定的;

(2)对于氢原子$(Z=1)$而言,$P_{3s}(r)$ 的第二个结点在 $r \approx 7.1$ 处,计算积分

$$\int_{7.1}^{\infty} P_{3s}^2(r) dr = \int_{7.1}^{\infty} \frac{2^2}{3^3} r^2 e^{-2r/3} \left[1 - \frac{2}{3} r + \frac{2}{3^3} r^2\right]^2 dr \approx 0.89$$

可知,径向电子云的绝大部分布居在径向函数最外一个结点之外,若将这个区域称为最可几区,则可以说:当考察一个只涉及径向函数行为的过程时,往往可以把主要精力放在其最可几区(当然,也并非面对什么问题都可这样做。譬如,当某一效应只在小 r 处敏感时,就不能这样做了)。

013 单电子原子结构的相对论效应

我们已经一再强调,我们讨论单电子原子结构的目的基本在于想在讨论多电子原子结构时有所借鉴,并不在于把单电子原子结构自身处理得多么准确。因此,现在我们处理单电子原子结构的相对论效应时,并不想讨论狄拉克方程的精确解,因为在大多数情况下复杂的狄拉克方程的精确解并不利于看穿事情的物理

本质:对于每个(nl)组合,薛定谔方程只有一个径向函数解 $P_{nl}(r)$;但在狄拉克方程下却有 4 个解:首先,在每个(nl)组合下,均有两个不同的总角动量量子数 $j=l\pm1/2$ 用以区分相应的径向函数的不同;其次,在每个(nlj)组合下,径向函数又划分为大分量 $P_{nlj}(r)$ 和小分量 $Q_{nlj}(r)$。试想,用这样的解去分析一个具体的物理事件时,是不是会很麻烦呢?将来我们所面对的问题大部分所涉及的仅是复杂原子的外层价电子的行为,对于这些电子而言,由于受到内层电子的屏蔽,它们所能实际看到的核电荷数并不很大,因此它们的相对论行为并不是很显著。实际上,看一个电子运动的相对论效应的大小,有一个重要的窗口,就是用非相对论的薛定谔方程的结果先去粗估它运动速度的大小:已知单电子原子的能量为($-Z^2/2n^2$),由维里定理可知,它的平均动能应为$\langle K\rangle_n=-E_n=Z^2/2n^2$,所以电子平均速度的大小可粗估为 $v\sim\sqrt{2\langle K\rangle_n}=Z/n$。据此看来,在多电子原子中,即使一个电子实际能看到的核电荷数为 10,其主量子数为 2,这时 $v=5$ 也还不足光速($c=\alpha^{-1}\approx137$,见方程(1.24))的 4%,可见在大多数情况下,原子中的相对论效应并不会太大。因此,可以从狄拉克方程出发,经由光速比平方$(v/c)^2$ 很小之假设,略去(v/c)的幂次高于 2 次方的高次项后,最终得到相对论修正的哈密顿量(譬如,见文献[6])

$$H_{\mathrm{rel}}=-\frac{\alpha^2}{2}(E-V)^2-\frac{\alpha^2}{4}\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\right)\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\alpha^2}{2}\frac{1}{r}\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\right)(\vec{l}\cdot\vec{s})\tag{2.7}$$

方程(2.7)右边第一项称为质量-速度项,因为它来自电子质量随着它运动速度的变化;右边第二项称为 Darwin 项[37],它表示电子的相对论非局域性;右边第三项称为自旋-轨道项(或称旋轨相互作用项)。当电子在核电场中作轨道运动时,它所经受的电场是时时变化的,这时时变化的电场又诱导出它所看到的时时变化的磁场。自旋-轨道项所表示的正是电子的自旋磁矩与该磁场的磁相互作用能。

现在,让我们将包括相对论修正的哈密顿量在内的单电子原子完整的哈密顿量一并写出

$$H=-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{Z}{r}-\frac{\alpha^2}{2}\left(E+\frac{Z}{r}\right)^2-\frac{\alpha^2}{4}\left(\frac{Z}{r^2}\right)\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\alpha^2}{2}\frac{1}{r}\left(\frac{Z}{r^2}\right)(\vec{l}\cdot\vec{s})\tag{2.8}$$

由方程(1.12)和(1.14)可知,出现在哈密顿量(2.8)中的旋轨相互作用项使得 l_z 和 s_z 均不再守恒;相应地,m_l 和 m_s 也都不再是好量子数,因此需要一套新的好量子数组来表征单电子原子的能态。注意到,若将原子核只看成是一个固定在坐标原点上的带正电 Z 的质点,则整个儿单电子原子的总角动量就是该电子的总角动量 $\vec{j}=\vec{l}+\vec{s}$。我们已经在方程(1.16)和(1.17)中证明过,一个孤立的单电子原子的 $\vec{j}^2$ 及 j_z 当然都是守恒量,相应地,j 和 m 均为好量子数。现在,我们要问的第一个问题是:除了 j 和 m 之外,是否还有其他的好量子数?回答是:有的。我们在方程(1.13)和(1.15)中已经证明,在哈密顿量(1.11)之下,单电子的 $\vec{l}^2$ 和 $\vec{s}^2$

均为守恒量，相应地，l 和 s 都是好量子数。由于哈密顿量(2.8)只比哈密顿量(1.11)多出了两个径向函数算符，可知在哈密顿量(2.8)之下，即使不计常数 $s\equiv\frac{1}{2}$，体系仍有3个好量子数(ljm)。我们要问的第二个问题是：在哈密顿量(2.8)之下，单电子原子束缚态的能量是什么样子？为了回答这个问题，首先，我们仍将原子波函数写成径向函数和角函数两部分：

$$\psi_{Eljm}=R_{Elj}(r)F_{ljm}=\frac{1}{r}P_{Elj}(r)F_{ljm} \tag{2.9}$$

其中

$$\begin{aligned}(\vec{l}\cdot\vec{s})\psi_{Eljm}&=\frac{1}{2}\frac{1}{r}P_{Elj}(r)(\vec{j}^{\,2}-\vec{l}^{\,2}-\vec{s}^{\,2})F_{ljm}\\&=\frac{1}{r}P_{Elj}(r)\frac{1}{2}\{j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)\}F_{ljm}\\&=X_{jls}\psi_{Eljm}\end{aligned} \tag{2.10}$$

这里，常数

$$X_{jls}=\frac{1}{2}\{j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)\} \tag{2.11}$$

将在球坐标下电子的动能算符

$$-\frac{1}{2}\nabla^2=-\frac{1}{2}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{\vec{l}^{\,2}}{2r^2} \tag{2.12}$$

代入由哈密顿量(2.8)所决定的薛定谔方程 $H\psi_{Eljm}=E\psi_{Eljm}$，于是，哈密顿量(2.8)所决定的径向薛定谔方程为

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}+\frac{l(l+1)}{2r^2}-\frac{Z}{r}-\frac{\alpha^2}{2}\left(E+\frac{Z}{r}\right)^2-\frac{\alpha^2}{4}\left(\frac{Z}{r}\right)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}r^{-1}+\frac{\alpha^2}{2}\frac{ZX_{jls}}{r^3}\right]P_{Elj}(r)$$
$$=EP_{Elj}(r) \tag{2.13}$$

若将方程(2.13)左边径向哈密顿算符中的后三项看成是对方程(2.1)和(2.2)的微扰，则由它们引起的一级微扰能量分别为：

(1)质量-速度项：

$$\begin{aligned}E_m&=\left\langle nl\left|-\frac{\alpha^2}{2}\left(E_n+\frac{Z}{r}\right)^2\right|nl\right\rangle\\&=-\frac{\alpha^2}{2}\left\langle nl\left|\frac{Z^4}{4n^4}-\frac{Z^3}{n^2r}+\frac{Z^2}{r^2}\right|nl\right\rangle\\&=-\frac{\alpha^2}{2}\left(\frac{Z^4}{4n^4}-\frac{Z^4}{n^4}+\frac{Z^4}{n^3(l+1/2)}\right)\\&=-\frac{\alpha^2Z^4}{8n^4}\left[-3+\frac{4n}{l+1/2}\right]\end{aligned} \tag{2.14}$$

(2)Darwin 项：

$$E_D = \left\langle nl \left| -\frac{\alpha^2}{4}\left(\frac{Z}{r}\right)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}r^{-1} \right| nl \right\rangle$$

$$= -\frac{\alpha^2 Z}{4}\int_0^{\infty}(r^{-1}P_{nl})\mathrm{d}(r^{-1}P_{nl}) = -\frac{\alpha^2 Z}{8}\int_0^{\infty}\mathrm{d}(r^{-1}P_{nl})^2$$

$$= -\frac{\alpha^2 Z}{8}(r^{-1}P_{nl})^2 \Big|_0^{\infty} = \frac{\alpha^2 Z}{8}\{(r^{-1}P_{nl})^2_{r=0} - (r^{-1}P_{nl})^2_{r=\infty}\}$$

$$= \delta_{l0}\frac{\alpha^2 Z}{8}\left\{\frac{Z(n+l)!}{n^2(n-l-1)![(2l+1)!]^2}\right\}\left(\frac{2Z}{n}\right)^2$$

$$= \delta_{l0}\frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3} \tag{2.15}$$

方程(2.15)的得来利用了径向函数(参见方程(2.3)和(2.4))的如下性质：

当 $r\to\infty$时，$r^{-1}P_{nl}\to 0$；

只有当 $l=0$ 时，才有当 $r=0$ 时，$r^{-1}P_{nl}\neq 0$。

(3)自旋-轨道项：

$$E_{so} = \left\langle nl \left| \frac{\alpha^2}{2}\frac{ZX_{jls}}{r^3} \right| nl \right\rangle = \frac{\alpha^2 ZX_{jls}}{2}\left\langle nl \left| \frac{1}{r^3} \right| nl \right\rangle$$

$$= (1-\delta_{l0})\frac{\alpha^2 ZX_{jls}}{2}\frac{Z^3}{n^3(l+1)(l+1/2)l}$$

$$= (1-\delta_{l0})\frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3 l(l+1)(2l+1)}[j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)] \tag{2.16}$$

注意，当 $l=0$ 时，方程(2.16)右边的分子和分母同时为零，导致它的值是不确定的。但是，Bethe and Salpeter 已经指出(参见文献[6])，这时应有 $E_{so}=0$，这就是方程(2.16)右边因子$(1-\delta_{l0})$的由来。

总结起来，可得近似到一级能量微扰的总能量为：

当 $l=0$ 时，$j=1/2$

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2} - \frac{\alpha^2 Z^4}{8n^4}\left[-3+\frac{4n}{1/2}\right] + \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3}$$

$$= -\frac{Z^2}{2n^2} - \frac{\alpha^2 Z^4}{8n^4}\left[\frac{4n}{j+1/2}-3\right]$$

当 $l\neq 0$ 时，

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2} - \frac{\alpha^2 Z^4}{8n^4}\left[-3+\frac{4n}{l+1/2}\right] + \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3 l(l+1)(2l+1)}[j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)]$$

在此条件下，又因为当 $j=l+1/2$ 时，

$$[j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)]=l$$

所以

$$E=-\frac{Z^2}{2n^2}-\frac{\alpha^2 Z^4}{8n^4}\left[-3+\frac{4n}{j}\right]+\frac{\alpha^2 Z^4}{4n^3 j(j+1/2)}$$
$$=-\frac{Z^2}{2n^2}-\frac{\alpha^2 Z^4}{8n^4}\left[\frac{4n}{j+1/2}-3\right]$$

当 $j=l-\frac{1}{2}$ 时，

$$[j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)]=-(l+1)$$

所以

$$E=-\frac{Z^2}{2n^2}-\frac{\alpha^2 Z^4}{8n^4}\left[-3+\frac{4n}{j+1}\right]-\frac{\alpha^2 Z^4}{4n^3(j+1/2)(j+1)}$$
$$=-\frac{Z^2}{2n^2}-\frac{\alpha^2 Z^4}{8n^4}\left[\frac{4n}{j+1/2}-3\right]$$

将上述所有情形综合到一起，可以得到近似到一级能量微扰的总能量的统一表达式

$$E=-\frac{Z^2}{2n^2}-\frac{\alpha^2 Z^4}{8n^4}\left[\frac{4n}{j+1/2}-3\right] \tag{2.17}$$

观察方程(2.17)，由于 $l_{\max}=n-1$，可知 $\left[\frac{4n}{j+1/2}-3\right]\geqslant 1$，所以三项相对论修正的总和是使单电子原子的能量变得更低。

014　多电子原子中各种磁相互作用的数量级及其与静电库仑相互作用的对比

我们在第一章 05 节中曾经谈到在多电子原子中的各种磁相互作用，现在以两电子原子(包括氦原子及类氦离子)为例，在原子单位下，将它们开列于下：

电子自旋与其自身轨道间的磁相互作用为

$$H_{\mathrm{so}}=\sum_{i=1}^{2}\frac{\alpha^2}{2}\frac{(Z_i)_{\mathrm{eff}}}{r_i^3}\vec{l}_i\cdot\vec{s}_i \tag{2.18}$$

其中，$(Z_i)_{\mathrm{eff}}$ 为第 i 个电子所“看”到的有效核电荷数。

两电子自旋间的磁相互作用为

$$H_{\mathrm{ss}}=\alpha^2\left(\frac{\vec{s}_1\cdot\vec{s}_2}{r_{12}^3}-\frac{3(\vec{s}_1\cdot\vec{r}_{12})(\vec{s}_2\cdot\vec{r}_{12})}{r_{12}^5}\right) \tag{2.19}$$

两电子轨道间的磁相互作用为

$$H_{\mathrm{oo}}=-\frac{\alpha^2}{2}\left(\frac{\vec{p}_1\cdot\vec{p}_2}{r_{12}}+\frac{\vec{r}_{12}\cdot(\vec{r}_{12}\cdot\vec{p}_1)\vec{p}_2}{r_{12}^3}\right) \tag{2.20}$$

一个电子轨道与另一个电子自旋间的磁相互作用为

$$H_{\mathrm{soo}}=-\frac{\alpha^2}{2}\left[\left(\frac{\vec{r}_{12}\times\vec{p}_1}{r_{12}^3}\right)\cdot(\vec{s}_1+2\vec{s}_2)+\left(\frac{\vec{r}_{21}\times\vec{p}_2}{r_{21}^3}\right)\cdot(\vec{s}_2+2\vec{s}_1)\right]\quad(2.21)$$

在 05 节中，我们不但曾经转述 Cowan 的话"Other magnetic interactions—orbit-orbit($\vec{l}_i\cdot\vec{l}_j$), spin-spin($\vec{s}_i\cdot\vec{s}_j$), and spin-other-orbit($\vec{l}_i\cdot\vec{s}_j$)—are usually much less important than the spin-orbit term"，而且曾就此进一步指出："两电子间的各种磁相互作用，同电子自旋与其自身轨道间的磁相互作用相比，有一个基本的不同：前者的大小与有效核电荷数的 3 次方成正比（当然，对于非同科的两个电子而言，各自'看'到的有效核电荷数并不相同，这里的意思可按两者的平均值去理解），而后者的大小与电子在近核区所实际'看'到的有效核电荷数的 4 次方成正比。"现在，就一并解释一下上述两个论断的由来，并向读者演示一下对一个物理量的大小做出粗估的重要技术。

首先，我们要问：H_{ss}、H_{oo}、H_{soo}三者的共性是什么？

回答有二：第一，它们均与精细结构常数的平方（$\alpha^2=(1/137.036)^2\approx5\times10^{-5}$）成正比；第二，三者当中的每一项都呈现$\dfrac{\vec{j}_i\cdot\vec{j}_j}{r_{12}^3}$，$(i,j=1,2)$ 的形式。其中，$\vec{j}_i$，$\vec{j}_j$ 均为任何一种形式的角动量。

为使读者看清第二条，我们在式(2.19)～(2.21)中举出两例来分析一下：

$$\frac{3(\vec{s}_1\cdot\vec{r}_{12})(\vec{s}_2\cdot\vec{r}_{12})}{r_{12}^5}\approx\frac{\vec{s}_1\cdot\vec{s}_2}{r_{12}^3}\quad(2.22)$$

$$\frac{\vec{p}_1\cdot\vec{p}_2}{r_{12}}\approx\frac{(\vec{r}_{12}\times\vec{p}_1)\cdot(\vec{r}_{12}\times\vec{p}_2)}{r_{12}^3}\quad(2.23)$$

只要充分注意到我们在这里做事的目的仅在于粗估物理量的数量级，就不难理解上述看法的合理性。在做粗估时，比如矢积（叉乘）和标积（点乘）等的差别均可在不顾之列。

经由上述简单分析后，立刻可以得到一个非常明确而有用的结论：两电子间的三种磁相互作用均处在同一数量级，它们的大小难分伯仲，因而只要估计出式(2.19)～(2.21)中的任意一项，比如，$\alpha^2\vec{s}_1\cdot\vec{s}_2/r_{12}^3$ 的大小就可探知上述三种磁相互作用的大致数量级。下面，我们就以类氦离子 1s2p 组态为例，粗估 $\alpha^2\vec{s}_1\cdot\vec{s}_2/r_{12}^3$的大小：观察 $\left\langle 1\mathrm{s}2\mathrm{p}\left|\dfrac{\vec{s}_1\cdot\vec{s}_2}{r_{12}^3}\right|1\mathrm{s}2\mathrm{p}\right\rangle$，发现算符的分子为两个角动量之积，因此其数量级可估计为 1，而剥离了角变量（因为在做数量级估计时，可将角变量因素置之不顾）之后的 $1/r_{12}^3$的首项为 $1/r_>^3$（$r_>$ 为 r_1 和 r_2 中的大者，参见第一章 08-1 节对 $1/r_{12}$的处理），所以

$$\alpha^2\left\langle 1s2p\left|\frac{\vec{s}_1\cdot\vec{s}_2}{r_{12}^3}\right|1s2p\right\rangle$$

$$\approx\alpha^2\left\langle 1s2p\left|\frac{1}{r_>^3}\right|1s2p\right\rangle$$

$$=\alpha^2\int_0^\infty\int_0^\infty\frac{1}{r_>^3}P_{1s}^2(r_1)P_{2p}^2(r_2)\mathrm{d}r_1\mathrm{d}r_2$$

$$=\alpha^2\int_0^\infty P_{1s}^2(r_1)\mathrm{d}r_1\left[\frac{1}{r_1^3}\int_0^{r_1}P_{2p}^2(r_2)\mathrm{d}r_2+\int_{r_1}^\infty\frac{1}{r_2^3}P_{2p}^2(r_2)\mathrm{d}r_2\right]$$

$$\approx\alpha^2\int_0^\infty P_{1s}^2(r_1)\mathrm{d}r_1\int_{r_1}^\infty\frac{1}{r_2^3}P_{2p}^2(r_2)\mathrm{d}r_2$$

(因为 2p 电子云在 1s 电子云之内的几率非常小)。　　(2.24)

下面的运算决定于如何合理地求得两个电子的径向函数。我们注意到，1s 和 2p 两电子分属于 K 和 L 两个不同的壳层，可知两电子云分布在空间中重合的机会很小，于是两电子间的库仑相互作用基本上可以用内层 1s 电子对外层 2p 电子的屏蔽予以表示。这样，就给对上述积分做数量级估计提供了一个便捷的机会，利用类氢原子波函数

$$P_{1s}(r_1)=2\sqrt{Z_{1s}^3}\,r_1\mathrm{e}^{-Z_{1s}r_1}\tag{2.25}$$

$$P_{2p}(r_2)=\sqrt{\frac{Z_{2p}^5}{24}}\,r_2^2\mathrm{e}^{-Z_{2p}r_2/2}\tag{2.26}$$

来做上述积分。其中，Z_{nl} 为居于 $|nl\rangle$ 轨道上的电子实际能够“看”到的有效核电荷数。由于我们在此处的目的仅仅是做数量级粗估，所以对于一个原子序数为 Z 的类氦离子而言，可以有把握地设 $Z_{1s}\approx Z$，$Z_{2p}\approx Z-1$（由此可知，当 Z 很大时，Z_{nl} 之间的差别就变得不那么重要了，于是，比如，在做数量级粗估时，就可以用两者的算术平均值 $\overline{Z}_{\mathrm{eff}}\approx(Z_{1s}+Z_{2p})/2$ 来统一地代表 Z_{nl}）；即使遇到对于计算准度要求较高的场合，基于类氢原子波函数的方法还经常能发挥作用。不过，那时往往需要用变分法来较为认真地求得 Z_{nl}（作为一个练习，有兴趣的读者不妨亲手算一算）。

将式(2.25)和(2.26)代入式(2.24)得

$$\alpha^2\left\langle 1s2p\left|\frac{\vec{s}_1\cdot\vec{s}_2}{r_{12}^3}\right|1s2p\right\rangle$$

$$\approx\alpha^2\int_0^\infty P_{1s}^2(r_1)\mathrm{d}r_1\int_{r_1}^\infty\frac{1}{r_2^3}P_{2p}^2(r_2)\mathrm{d}r_2$$

$$=\alpha^2\int_0^\infty 4Z_{1s}^3r_1^2\mathrm{e}^{-2Z_{1s}r_1}\,\mathrm{d}r_1\int_{r_1}^\infty\frac{1}{r_2^3}\,\frac{Z_{2p}^5}{24}r_2^4\mathrm{e}^{-Z_{2p}r_2}\,\mathrm{d}r_2$$

$$=\frac{\alpha^2Z_{1s}^3Z_{2p}^5}{6}\int_0^\infty r_1^2\mathrm{e}^{-2Z_{1s}r_1}\,\mathrm{d}r_1\int_{r_1}^\infty r_2\mathrm{e}^{-Z_{2p}r_2}\,\mathrm{d}r_2$$

$$= \frac{2\alpha^2 Z_{1s}^3 Z_{2p}^3 (Z_{1s} + 2Z_{2p})}{3(2Z_{1s} + Z_{2p})^4}$$

$$\approx \alpha^2 \frac{Z_{1s}^3 Z_{2p}^3 (Z_{1s} + 2Z_{2p})}{(2Z_{1s} + Z_{2p})^4}$$

所以，对于氦原子，$Z_{1s} \approx 2$，$Z_{2p} \approx 1$，于是

$$H_{ss}(1s2p) \sim \frac{2^3 \times 1^3 (2 + 2 \times 1)}{(2 \times 2 + 1)^4} \alpha^2 \sim 5 \times 10^{-2} \alpha^2 \sim 2.5 \times 10^{-6}$$

而对于类氦氩离子，$Z_{1s} \approx 18$，$Z_{2p} \approx 17$，所以 $\overline{Z}_{eff} \approx 17.5$，于是

$$H_{ss}(1s2p) \sim \frac{(17.5)^3}{3^3} \alpha^2 \sim 2 \times 10^2 \alpha^2 \sim 10^{-2}$$

相比之下，在类氦离子$|1s2p\rangle$组态下，2p 电子自旋与其自身轨道间的磁相互作用

$$H_{so} \sim \varsigma_{2p} = \left\langle \xi(r) \right\rangle_{2p} = \left\langle 2p \mid \xi(r) \mid 2p \right\rangle = \left\langle 2p \left| \frac{\alpha^2}{2} \frac{Z_{2p}}{r^3} \right| 2p \right\rangle$$

$$= \frac{\alpha^2}{2} \int_0^\infty \frac{Z_{2p}^6}{24} r e^{-Z_{2p} r} dr = \frac{\alpha^2 Z_{2p}^4}{48} \sim 2 \times 10^{-2} \alpha^2 Z_{2p}^4$$

所以，对于氦原子，$H_{so} \sim 2 \times 10^{-2} \alpha^2 \sim 10^{-6}$，与 H_{ss}处在同一数量级上；而对于类氦氩离子，$H_{so} \sim 2 \times 10^{-2} \times (17)^4 \alpha^2 \sim 1.7 \times 10^3 \alpha^2 \sim 10^{-1}$，高出相应的 H_{ss}值近一个数量级。

现在，让我们对比地估计一下由库仑（交换）相互作用所引起的在 1s2p 组态之内^1P 和^3P 两个 LS 耦合项间的能量差有多大。如前所述，在做数量级粗估时，不必顾及角部变量的计算。于是，这两项间的能差大致决定于 $G^1(1s,2p)$：

$G^1(1s,2p)$

$$= \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_<}{r_>^2} P_{1s}(r_1) P_{2p}(r_1) P_{1s}(r_2) P_{2p}(r_2) dr_1 dr_2$$

$$= \int_0^\infty P_{1s}(r_1) P_{2p}(r_1) dr_1 \left[\frac{1}{r_1^2} \int_0^{r_1} r_2 P_{1s}(r_2) P_{2p}(r_2) dr_2 + r_1 \int_{r_1}^\infty \frac{1}{r_2^2} P_{1s}(r_2) P_{2p}(r_2) dr_2 \right]$$

$$= \frac{Z_{1s}^3 Z_{2p}^5}{6} \int_0^\infty r_1^3 e^{-(Z_{1s} + Z_{2p}/2) r_1} dr_1 \left[\frac{1}{r_1^2} \int_0^{r_1} r_2^4 e^{-(Z_{1s} + Z_{2p}/2) r_2} dr_2 + r_1 \int_{r_1}^\infty r_2 e^{-(Z_{1s} + Z_{2p}/2) r_2} dr_2 \right]$$

$$\approx \frac{Z_{1s}^3 Z_{2p}^5}{(Z_{1s} + Z_{2p}/2)^7}$$

所以，对于氦原子而言，$G^1(1s,2p) \approx \dfrac{2^3}{(2 + 1/2)^7} \approx 1.3 \times 10^{-2}$；对于类氦氩离子而言，$G^1(1s,2p) \approx \dfrac{\overline{Z}_{eff}}{1.5^7} \approx \dfrac{17.5}{17.1} \sim 1$。

把本节的全部计算结果总结起来，得到如下重要结论：

第一，对于轻原子(如氦原子)而言，两电子之间的三种磁相互作用(它们都处在同一数量级水平之上，彼此的大小难分伯仲)与电子的自旋及其自身轨道间的磁相互作用处在同一数量级水平之上。比如，对于氦原子 1s2p 组态，所有四种磁相互作用都处在 $10^{-2}\alpha^2 \sim 10^{-6}$a. u. $\sim 10^{-1}$cm^{-1} 的数量级，小于这时的库仑(交换)相互作用所引起的两个 LS 耦合项^1P 和^3P 间的能差 (10^{-2}a. u. $\sim 10^3$cm^{-1}) 近 4 个数量级。正是由于静电库仑相互作用(以中心对称部分 F^0 以外的其他各径向积分为代表)对于所有磁相互作用(特别地，其中包括电子的自旋与其自身轨道间的磁相互作用)的巨大优势，使得轻原子的总轨道角动量量子数 L 和总自旋角动量量子数 S 均可被视为很好的量子数(见第一章 06-4 节中的方程(1.20)，若其中的 $\xi_i(r_i)\to 0$，则 L 就成了严格的好量子数；同理，S 也是如此)。这就是为什么总是说“对于轻原子(Z 小)而言，应该采用 LS 耦合方案”的原因。

第二，观察原子氦的等电子序列，同是 1s2p 组态，到了 Ar^{16+} 那里，我们看到：两电子间的三种磁相互作用以约 Z^3 的速率迅速成长到 10^{-2}a. u. $\sim 10^3$cm^{-1}，而电子的自旋与其自身轨道间的磁相互作用则以约 Z^4 的速率更迅速地成长到 10^{-1}a. u. $\sim 10^4$cm^{-1}；与它们的迅速成长相对应，库仑(交换)相互作用 G^1(1s，2p) 仅约以 Z^1 的速率缓慢成长到 1a. u. $\sim 10^5$cm^{-1}的水平。不过，应当特别指出的是，即使到 Ar^{16+}，两电子间的库仑(交换)相互作用仍比增长最快的磁相互作用约大一个数量级，这时最合适的耦合方案仍为 LS 耦合。继续观察更重元素的类氦离子，当 $Z=100$ 时，它们的大小呈现如下对比关系：$H_{ss}\approx 2$a. u.，$H_{so}\approx 100$a. u.，$G^1\approx 6$a. u.。也就是说，两电子间的三种磁相互作用，在任何时候都不会超过它们之间的库仑相互作用的非中心对称部分(当然，以 F^0 为代表的中心对称部分就要更大些了)；但是，对于超重原子的内层电子而言，电子的自旋与其自身轨道间的磁相互作用则可超过两电子间库仑相互作用的非中心对称部分一个数量级以上。因此，如果这时需要考虑内层电子(尤其是 2p 电子)开壳层的角动量耦合方案，jj 耦合才是合理的选择(可知，在原子范畴内，真正能够满足 jj 耦合条件的情形十分罕见)。

总结起来，作为本节的结论，我们有充足的理由说：为了研究原子的(能级)结构而考虑角动量耦合方案时，完全不必顾及两个电子之间的三种磁相互作用，于是只需比较两两电子间的静电库仑相互作用(以中心对称部分 F^0 以外的其他各径向积分为代表)与各个电子的自旋及其自身轨道间的磁相互作用(以径向积分 $\varsigma_{nl}=\int_0^\infty P_{nl}^2(r)\,\frac{\alpha^2}{2}\,\frac{(Z_{nl})_{\rm eff}}{r^3}{\rm d}r$ 为代表)的相对大小：若前者有明显优势(一般以出现了数量级的差别为标志)则用 LS 耦合，若后者有明显优势则用 jj 耦合。

第三章　多电子原子结构

015　清点多电子原子结构计算的理论诸元

现在,我们已经准备好了计算多电子原子结构的所有理论元素,让我们在这里集中地将它们清点一下。

第一,非相对论原子哈密顿量。我们重申,本书的主体是建立在非相对论原子哈密顿量(1.23)的基础之上的。在这里,不妨将该哈密顿量再一次写出

$$H=\sum_{i=1}^{N}-\frac{1}{2}\nabla_i^2-\frac{Z}{r_i}+\xi_i(r_i)\vec{l}_i\cdot\vec{s}_i+\sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1}\frac{1}{r_{ij}}$$

第二,单电子旋轨函数。我们在第一章 07-7 节中已经阐明,在中心场近似之下,原子波函数可表为单个电子旋轨函数的积的形式。这里,将该旋轨函数(1.36)再一次写出

$$\varphi_i(\vec{r}_i)=\frac{1}{r_i}P_{n_il_i}(r_i)\cdot Y_{l_im_{li}}(\theta_i\phi_i)\cdot\sigma_{m_{si}}(s_{zi})$$

第三,单电子径向波函数。我们在第一章 08 节中已经仔细地讨论过了如何用自洽场迭代的方法求取方程(1.36)中唯一未知的因子,径向函数 $P_{n_il_i}(r_i)$。

第四,严格的守恒量。我们在第一章 07-10 节第一条中已经明确指出,对于一个孤立的多电子原子而言,严格意义上的守恒量(以与哈密顿量(1.23)对易为标识),除了它的能量 E 之外,就只有它的宇称 π 以及它的总角动量 $\vec{J}$(具体表现为 $\vec{J}^2$ 和 J_z 与哈密顿量(1.23)对易,我们在 06-4 中已经加以证明。参见方程(1.21)和(1.22))。这意味着,一个确定的能量只能与一个确定的 π 值和一个确定的 J 值相联系(自由原子的能量 E 对于 M 值是简并的)。但是,反过来,描写这些守恒量的好量子数集合 (π,J,M) 却仍远不足以确定原子的能量。这是因为,在确定的集合 (π,J,M) 之下,还有足以影响原子能量的诸多物理量的值并没有被限定。

第五,影响多电子原子能量的非严格守恒的诸多物理量。首先,我们强调,所有影响多电子原子能量的非严格守恒的物理量具有一个共性,严格说来,在一个确定的量子数集合 (π,J,M) 的限定之下,它们的取值一般都是不确定的,而是有若干个可能(有限的或无限的:对于那些无限的可能,在实际计算中,只好取影响最大的有限个)。下面,让我们将那些影响多电子原子能量的非严格守恒的物理量在此集中地开列出来。

(1)电子组态(1.42):我们在 07-10 节的第五条中已经阐明了在中心场近似下

电子组态

$$\prod_{j=1}^{q}(n_j l_j)^{w_j}, \quad \sum_{j=1}^{q} w_j = N$$

影响原子能量的机制。简而言之,该机制可以归结为在独立粒子模型下原子总能量对于一个个电子量子状态的依赖。我们又在 07-10 节的第三、第四两条中论述了描写单个电子状态的量子数($n_j l_j$)并非(严格的)好量子数,所以,原子能态的组态混合表示将是原子能量准确计算的必经之路。在一个确定的量子数集合 (π, J, M) 的限定之下,由于可能涉及的组态数目是无穷多的,因此在实际计算中只能选取那些"相互作用"较大的。于是,如何"选取"组态,将成为对计算者物理判断能力的一个考验。

(2)LS 耦合态:我们在 06-4 节中已经证明,在哈密顿量(1.18)(它是一般多电子原子哈密顿量(1.23)在两电子原子特殊情况下的表现)之下,原子的总轨道角动量 $\vec{L}$(同理,原子的总自旋角动量 $\vec{S}$)已经都不是(严格的)守恒量(表现为$\vec{L}^2, L_z$;$\vec{S}^2, S_z$)均与哈密顿量(1.18)不对易),相应地,L, M_L;S, M_S 也都不是(严格的)好量子数。但是,当原子的旋轨相互作用项 $\sum_{i=1}^{N} \xi_i(r_i)\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ 的强度远低于库仑相互作用项 $\sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1}\frac{1}{r_{ij}}$ 的强度因而将前者暂且略去时(这是低 Z 原子的实际情况),上述四个量子数就成了近似的好量子数;即使当两者的强度并没有太大的分别因而必须平等对待它们时,我们仍可沿用 LS 耦合方案:在已确定了组态和好量子数集合 (π, J, M) 的前提下,可以得到全部 LS 耦合态(态的个数是有限的),以它们为基矢量,即可算得原子的能量。关于量子数 L 和 S 影响原子能量的物理机制,我们在 07-11 节中已有阐述,在这里不妨直接引用:"当一个组态取定之后,即意味着各个电子的轨道角量子数$\{l_i | i=1,2,\cdots,N\}$均已取定。这时,L 取值的不同只意味着这些电子轨道角动量之间夹角的不同;注意到在经典轨道概念下,电子运动的平面总是垂直于其角动量的(量子力学的电子云分布仍然富集在垂直于其角动量的平面附近),于是电子轨道角动量间夹角的不同又意味着两电子的电子云分布间相对距离的不同。可见,L 取值的不同必将影响电子间的库仑排斥的大小。S 取值的不同只能表示自旋取向相同的电子数目的变化。我们在讨论电子的交换反对称性时已经阐明,只是由于粒子的全同性原理使然(并不是由于任何力的作用),在自旋取向相同的电子之间出现了在空间中彼此躲开的倾向。于是,自旋取向相同的电子数目的变化必将导致电子之间在空间中彼此躲开效应的变化(自旋取向相同的电子数目愈多,电子之间在空间中彼此躲开的效应愈显),这才使得而后的电子间的库仑排斥相互作用的大小发生变化(由于自旋取向相同的电子间已经事先地躲开了,而后的电子间的库仑排斥相互作用就变小了)。"

(3)jj 耦合态：设想(也仅是设想而已)，当原子的旋轨相互作用项 $\sum_{i=1}^{N}\xi_i(r_i)\vec{l}_i\cdot\vec{s}_i$ 的强度远高于库仑相互作用项 $\sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1}\frac{1}{r_{ij}}$ 的强度因而将后者暂且略去时，哈密顿量(1.23)的余项只不过是一个个独立的单电子原子哈密顿量(1.11)的求和。根据 06-3 节中的讨论，单个电子的力学量 $\vec{l}_i^{\,2}$、$\vec{s}_i^{\,2}$、$\vec{j}_i^{\,2}$、j_z 都成了近似的守恒量，相应地，l_i、$s_i=1/2$、j_i、m_i 都成了近似的好量子数。这时，原子的能量就成为独立的单个电子能量的和，我们已在第二章中详细地讨论过单个电子的能级结构，在此就不再赘述了。此间，只想强调一下我们已在 07-11 节中解释过的物理："观察旋轨相互作用项 $\xi_i(r_i)\vec{l}_i\cdot\vec{s}_i$，撇开其中的径向因子 $\xi_i(r_i)$ 不论，因为此间的 l_i 已取定，而 $s_i=1/2$，于是 $\vec{l}_i\cdot\vec{s}_i$ 的大小只取决于这两个矢量间的夹角，而 j_i 值的不同所反映的正是这个夹角的不同"。

如此看来，在这种条件下，原子的结构将是十分简单的。可惜，通常几乎找不到实际的原子体系满足上述耦合条件。所以，jj 耦合态只能在超重高电离($(Z-N)$非常大)原子结构的计算中发挥作用。

016　单组态近似下的 LS 耦合交换反对称基函数

我们曾经在第一章的 07-12 节中原则性地指出过，当进行多电子原子结构的实际计算时，一定要用原子的角动量耦合交换反对称化基函数。在 015 节第五条的总结中，我们又一次集中地点明了 LS 耦合在所有角动量耦合方案中的特殊地位。现在，我们来仔细讨论该基函数的构造。

我们在 07-9 节中已经阐明，泡利原理造成电子在原子中的分布是分层的，而组态(1.42)正是以确定电子在各个支壳层占据数的方式来认定原子的(一群)能态的。特别注意到，在每个支壳层 $(n_jl_j)^{w_j}$ 之内，将 w_j 个电子角动量耦合起来的恰当方案应是 LS 耦合，因为在同科电子之间，库仑静电相互作用强度总是明显大于各个电子自身的旋轨相互作用强度的。于是，在任一支壳层 $(n_jl_j)^{w_j}$ 之内，我们必能构造出若干(有限)个 LS 耦合项 $|(n_jl_j)^{w_j}L_jS_j\rangle$，用以表征在该支壳层之内上述两种相互作用的不同(注意，不同的 LS 耦合项不但可以方便地直接反映库仑静电相互作用的不同，也可以经由酉变换与相应的 jj 耦合项相联系之后间接地反映旋轨相互作用的不同)。当在所有的支壳层之内实现了 LS 耦合项的构造之后，再将这些已得的 LS 耦合项在各支层间由内层向外层依次仍按 LS 耦合法则耦合起来，即可得到在单组态近似和好量子数集合 (π,J,M) 的限定之下用以描写原子能态的基函数，形如：

$$|\{[(l_1^{w_1}\alpha_1L_1S_1,l_2^{w_2}\alpha_2L_2S_2)L_{12}S_{12},l_3^{w_3}\alpha_3L_3S_3]L_{123}S_{123},\cdots\}L_{12\cdots q}S_{12\cdots q}(\pi)JM\rangle \tag{3.1}$$

注意,在基函数(3.1)对于各个支壳层的表示中,由于这里重在描写角动量耦合,所以略去了其中的主量子数;式中的量子数 α_j 用以区别在一个支壳层内可能出现的相同的 L_jS_j 耦合项,我们将在讨论先辈数(seniority)时给出它们的定义和求法(当不可能出现该情况时,即可将 α_j 略去);式中,我们用(π)表明,其实宇称是可以不予标出的,因为由方程(1.43)可知,当组态确定之后,宇称量子数 π 的值也就跟着确定了;在这里,也许应当提及的是,当某支壳层被占满时的情况(请读者自证):对于任一支壳层 $l_i^{2(2l_i+1)}$,恒有 $L_i=0,S_i=0,J_i=0$,所以,用已在07-11节给出的标准标记,该支壳层所能产生的唯一 LS 耦合项应写成$^1S_0$。于是,在基函数(3.1)的具体表示中,被占满的支壳层常因在角动量耦合中不起什么作用而被略去(在原子能量的实际计算中当然不能略去)。考虑到基函数(3.1)在原子结构计算中的基础性地位,在此拟举一例让读者进一步熟悉它们。考虑组态 $1s^22s^22p^43d^2$。第一,由方程(1.43)可知,该原子处在偶宇称态 $\pi=1$。第二,支壳层2p最多可容纳6个电子,现被4个电子占据,尚有2个“空洞”,于是可以方便地按照 $2p^{6-4=2}$ 来做 LS 耦合:$L=2,1,0;S=1,0$。这样,就可得到如下6个 LS 耦合项(这里,未计由于 J 的不同而出现的谱项分裂,如只将$^3D_{3,2,1}$看成一项):$^3D_{3,2,1}$,$^3P_{2,1,0}$,$^3S_1$;$^1D_2$,$^1P_1$,$^1S_0$。但是,考虑到基函数(3.1)为交换反对称波函数,在支壳层 $2p^4$ 之内,反映该层内电子坐标交换反对称的泡利原理只能允许其中的三项 $^3P_{2,1,0}$;$^1D_2$,$^1S_0$ 存在(我们将在后面给出其中的道理)。支壳层3d被2个电子占据,在这个支层中可得泡利原理容许的 LS 耦合项为:$^3F_{4,3,2}$,$^3P_{2,1,0}$;$^1G_4$,$^1D_2$,$^1S_0$。第三,按照基函数(3.1)的定义,下面的工作是将在两个未满支壳层中所得到的所有可能的 LS 耦合项再依 LS 耦合法则进一步耦合起来。可以列表(表3.1)给出这两个支层间49个 LS 耦合项如下(为简单计,略去了每个谱项右下角的 J 标记):

表 3.1

		$2p^4$	
$3d^2$	^1S	^3P	^1D
^1S	^1S	^3P	^1D
^3P	^3P	$^{1,3,5}SPD$	^3PDF
^1D	^1D	^3PDF	^1SPDFG
^3F	^3F	$^{1,3,5}DFG$	^3PDFGH
^1G	^1G	^3FGH	^1DFGHI

关于这些层间 LS 耦合项的不同影响原子能量的机制,我们仍可作如下理解:其中,总耦合轨道角动量量子数的不同还可归结为电子云之间平均距离的不同,

而总耦合自旋角动量量子数的不同还可归结为自旋取向相同的电子间“交换反对称性躲开”程度的不同，只不过是以更加曲折复杂的路径反映出来罢了。第四，不要忘记，在基函数的表示(3.1)中，意味着在各个支壳层的电子之间，交换反对称化的手续也已经完成。第五，现在到了构造基函数(3.1)的最后一步，决定好量子数 J,M(由于原子能量关于 M 简并，所以这里只来决定 J)。我们以 $J = J_{\max} = 6$ 为例。当 $J=6$ 时，只涉及如下 4 个 LS 耦合项，它们是

$$\psi_1 = |(2p^{4\,3}P, 3d^{2\,3}F)^5G_6\rangle, \quad \psi_2 = |(2p^{4\,1}D, 3d^{2\,3}F)^3H_6\rangle$$

$$\psi_3 = |(2p^{4\,3}P, 3d^{2\,1}G)^3H_6\rangle, \quad \psi_4 = |(2p^{4\,1}D, 3d^{2\,1}G)^1I_6\rangle$$

在单组态 $1s^2 2s^2 2p^4 3d^2$ 近似下，好量子数 $J=6$ 的 LS 耦合项只可能有上面 4 个。这就是说，当计算 $J=6$ 的原子诸能级时，只需将上面 4 个 LS 耦合项作为基矢量，将它们线性地组合起来：

$$\Psi^k = \sum_{i=1}^{4} c_i^k \psi_i, k = 1,2,3,4 (c_i^k \text{ 为在原子能态 } \Psi^k \text{ 中基矢量 } \psi_i \text{ 的组合系数}) \tag{3.2}$$

代入由原子哈密顿量(1.23)所决定的薛定谔方程

$$H\Psi^k = E^k \Psi^k \tag{3.3}$$

并且按照求解一个矩阵方程的标准手续加以处理，即可得到方程(3.3)的解(原子的本征能量 E^k 及其所对应的本征矢量$\{c_i^k | i=1,2,3,4\}$)：

$$\left\{ E^k \Rightarrow \begin{pmatrix} c_1^k \\ c_2^k \\ c_3^k \\ c_4^k \end{pmatrix}, k = 1,2,3,4 \right\} \tag{3.4}$$

017 求解矩阵方程的标准手续

我们从方程(3.3)开始：

$$H\Psi^k = E^k \Psi^k$$

将方程(3.2)代入方程(3.3)得

$$\sum_{i=1}^{4} c_i^k H |\psi_i\rangle = E^k \sum_{i=1}^{4} c_i^k |\psi_i\rangle \tag{3.5}$$

在假设上述 4 个基函数构成了一个完备的正交归一基(关于该基的完备性，我们已经在 016 中的讨论中论证过了；关于该基的正交归一性，读者将在以后的讨论中逐步明确)的前提下，用上述 4 个基函数所对应的复共轭函数依次左乘方程

(3.5)的两边,并且对全部 N(在此例中为 10)个电子共 $3N$ 个空间坐标做积分及对每个电子的两个可能的自旋取向求和,可得

$$\sum_{i=1}^{4} c_i^k H_{ji} = E^k \sum_{i=1}^{4} c_i^k \delta_{ji} = E^k c_j^k, \quad 1 \leqslant j \leqslant 4 \tag{3.6}$$

其中,已知

$$H_{ji} = \langle \psi_j \mid H \mid \psi_i \rangle \tag{3.7}$$

是分别以$\langle \psi_j |$和$| \psi_i \rangle$为左右矢的哈密顿算符(1.23)的矩阵元。在此例中,显而易见,方程(3.6)是一个 4×4 的矩阵方程:

$$\begin{pmatrix} H_{11}-E^k & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22}-E^k & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33}-E^k & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44}-E^k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^k \\ c_2^k \\ c_3^k \\ c_4^k \end{pmatrix} = 0 \tag{3.8}$$

这是一个以 E^k 和$\{c_i^k | i=1,2,3,4\}$为未知数的线性齐次方程组,该方程组有非零解的充要条件是它的系数行列式为零:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E^k & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22}-E^k & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33}-E^k & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44}-E^k \end{vmatrix} = 0 \tag{3.9}$$

由方程(3.9)可以解得 4 个本征能量值$\{E^k | k=1,2,3,4\}$;将它们分别代回方程(3.8)中,即可得到方程(3.8)中的左边矩阵:

$$\begin{pmatrix} H_{11}-E^k & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22}-E^k & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33}-E^k & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44}-E^k \end{pmatrix}$$

为已知的 4 个形同而值不同的矩阵方程(3.8):

$$\begin{pmatrix} H_{11}-E^k & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22}-E^k & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33}-E^k & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44}-E^k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^k \\ c_2^k \\ c_3^k \\ c_4^k \end{pmatrix} = 0, \quad k = 1,2,3,4$$

齐次方程组(3.8)仅给出了 4－1＝3 个定解条件(因为方程组仅提供了这些组合系数之间比的信息),尚缺的那个定解条件就是归一化要求:

$$\sum_{i=1}^{4} \mid c_i^k \mid^2 = 1 \tag{3.10}$$

上面的描述仅仅给出了用初等方法求解矩阵方程(3.8)的原则思路,它只适用于

方程个数 $M\leqslant3$ 的情况。一般地,方程(3.8)的实际求解归结为数值对角化哈密顿矩阵 $H=(H_{ij})$。这就是说,若将未知的组合系数写成列矢量

$$C^k=\begin{pmatrix}c_1^k\\c_2^k\\c_3^k\\c_4^k\end{pmatrix}\tag{3.11}$$

的形式,那么方程(3.6)即可表示为

$$HC^k=E^kC^k\tag{3.12}$$

于是,问题便归结为寻找矩阵 H 的 M(这里 $M=4$)个本征值 E^k 以及它们所分别对应的本征矢 C^k。上述过程的实际操作是:首先向计算机输入矩阵元 H_{ij} 的数值,然后用现成的标准技术[38]去寻找一个矩阵 $\boldsymbol{T}$ 来对角化 H。这样,对角化后的哈密顿矩阵的第 k 个对角元便是原子能量本征值:

$$\boldsymbol{T}^{-1}H\boldsymbol{T}=(E^k\delta_{ki})\tag{3.13}$$

而 $\boldsymbol{T}$ 矩阵的第 k 列则是 E^k 所对应的本征矢 C^k。这是因为,若用矩阵 $\boldsymbol{T}$ 左乘方程(3.13)两边,则有

$$H\boldsymbol{T}=\boldsymbol{T}(E^k\delta_{ki})\tag{3.14}$$

显而易见,矩阵 $\boldsymbol{T}(E^k\delta_{ki})$ 的第 k 列等于 E^k 乘以 $\boldsymbol{T}$ 的第 k 列,上述结果正是方程(3.12)。

总结起来,我们看到,一旦在确定的一套基函数下求得了哈密顿矩阵元的值,则原子(能级)结构和原子本征函数的计算即成为按照一套成熟的千篇一律的标准代数手续(矩阵代数)去完成的过程。可见,如何求得哈密顿矩阵元的值才是真正令人关注的;这涉及确立适宜的基函数集(基)以及在该基之下哈密顿矩阵元的计算。我们在方程(3.6)和(3.7)的前面仅仅用"对全部 N 个电子共 $3N$ 个空间坐标做积分及对每个电子的两个可能的自旋取向求和"这种表述轻飘飘地概括了哈密顿矩阵元的计算,可实际上,为了说清如何实现这个计算过程,却要几乎占用本章余下的全部内容。

018 计算哈密顿矩阵元的 Racah 代数

我们将在本节中先行勾勒出用 Racah 代数的方法(而不是群论方法)计算哈密顿矩阵元的总体思路,期望使读者能够在把握全局的前提下明确每一个具体的计算步骤在整个(H_{ij})计算中所处的位置。

第一,观察原子哈密顿量。观察原子哈密顿量(1.23),发现它是由两类算符构成的:单电子算符和双电子算符。这就意味着,不管计算所面临的原子有多少个电子($N\geqslant2$),只能每一个(对单电子算符而言)或每两个(对双电子算符而言)电

子进行逐次计算。

第二,观察原子基函数。观察基函数(3.1),发现它是所有 $N\geqslant 2$ 个电子全都(LS)耦合在一起的(先在各个支壳层内,而后又在各层之间)、又全部交换反对称化了的原子波函数。将上述原子哈密顿量和原子基函数作统一的观察,人们立即发现,(H_{ij})的计算并不是可以一蹴而就的事情,而的确是一个相当繁复的过程。下面就来依次概述可能涉及的每一个具体环节。

第三,解除 $\vec{L}_{12\cdots q}$ 与 $\vec{S}_{12\cdots q}$ 之间的耦合。观察基函数(3.1),发现角动量耦合的最后一步是将原子总轨道角动量 $\vec{L}_{12\cdots q}$ 和原子总自旋角动量 $\vec{S}_{12\cdots q}$ 耦合在一起,生成了原子总角动量 $\vec{J}$。因此,解除角动量耦合的操作应该首先从这里开始。由于这里的解耦操作仅涉及两个角动量间的耦合,所以是很简单的。我们将在 019 节中讨论这个解耦操作。

第四,解除层间角动量耦合。解耦操作的次序当然要与耦合操作的次序相反,即要由外及内进行。这里的解耦操作仍然仅仅逐级地涉及两个角动量间的耦合,我们将在 020 节中讨论这个解耦操作。

第五,剥离层间电子坐标交换反对称化。我们曾经在第一章 08-1 节中计算过原子的组态平均能量,那里的计算经验告诉我们:由于在原子哈密顿量中存在双电子算符,原子基函数又是交换反对称化的;而对于原子能量矩阵元的计算而言,最终的操作总需要对于电子积函数来进行,所以剥离原子基函数的交换反对称化使其成为电子积函数的特定的线性组合就成为(H_{ij})计算所必须要做的事。特别地注意到,这里的基函数(3.1)与我们在第一章 08-1 节中所使用的基函数有一个基本的不同:基函数(3.1)是角动量(先在各个支壳层之内,而后又在各层之间)耦合了的,相应地,基函数(3.1)中的交换反对称化也分层内和层间两个步骤;而在 08-1 节中的基函数是非耦合的,于是那里的交换反对称化是不分层的。所以,(H_{ij})计算所必须面临的一道手续就是先行剥离层间电子坐标交换反对称化。我们将在 021 节中讨论这个剥离操作。

第六,在各个支壳层之内,一举剥离电子坐标交换反对称化和解除角动量耦合。这个操作,在为计算(H_{ij})所必须先行处理基函数的所有操作中,是最后的、最复杂的、涉猎最多的一道手续。这道手续就是以母分系数(coefficients of fractional parentage,CFP)和祖分系数(coefficients of fractional grand parentage,CFGP)展开方法为核心的 Racah 代数[39],我们将在 022 节中讨论这个代数。

019　解除 $\vec{L}_{12\cdots q}$ 与 $\vec{S}_{12\cdots q}$ 之间的耦合

如上所述,解除原子总轨道角动量 $\vec{L}_{12\cdots q}$ 和原子总自旋角动量 $\vec{S}_{12\cdots q}$ 之间的耦合,是解耦的第一道手续。我们现在就来处理这件事。其实,关于两个角动量间

的耦合，对于我们来说，已经不是什么新鲜事了。我们已经在 07-12 节式(1.44)中给出过它的一般数学表达式：

$$\left| j_1 j_2 jm \right\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} C(j_1 j_2 m_1 m_2 ; jm) \left| j_1 j_2 m_1 m_2 \right\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} C(j_1 j_2 m_1 , m - m_1 ; jm) \left| j_1 j_2 m_1 , m - m_1 \right\rangle$$

并且，在 08-1 节式(1.63)中，也给出过 C-G 系数 $C(j_1 j_2 m_1 m_2 ; jm) = \left\langle j_1 j_2 m_1 m_2 \mid j_1 j_2 jm \right\rangle$ 与 3-j 符号间的关系：

$$\left\langle j_1 j_2 m_1 m_2 \mid j_1 j_2 jm \right\rangle = (-1)^{j_1 - j_2 + m} [j]^{1/2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix}, \quad [j] = 2j + 1$$

将上述结果运用于(3.1)中 $\vec{L}_{12\cdots q}$ 和 $\vec{S}_{12\cdots q}$ 之间的耦合，可知

$$\left\langle L_{12\cdots q} S_{12\cdots q} M_{L_{12\cdots q}} M_{S_{12\cdots q}} \mid L_{12\cdots q} S_{12\cdots q} JM \right\rangle = (-1)^{L_{12\cdots q} - S_{12\cdots q} + M} [J]^{1/2} \begin{pmatrix} L_{12\cdots q} & S_{12\cdots q} & J \\ M_{L_{12\cdots q}} & M_{S_{12\cdots q}} & -M \end{pmatrix} \tag{3.15}$$

因此，

$$\left| L_{12\cdots q} S_{12\cdots q} JM \right\rangle = (-1)^{L_{12\cdots q} - S_{12\cdots q} + M} [J]^{1/2} \sum_{M_{L_{12\cdots q}} = -L_{12\cdots q}}^{L_{12\cdots q}} \begin{pmatrix} L_{12\cdots q} & S_{12\cdots q} & J \\ M_{L_{12\cdots q}} & M - M_{L_{12\cdots q}} & -M \end{pmatrix} \left| L_{12\cdots q} S_{12\cdots q} M_{L_{12\cdots q}} M - M_{L_{12\cdots q}} \right\rangle \tag{3.16}$$

其中

$$\left| L_{12\cdots q} S_{12\cdots q} M_{L_{12\cdots q}} M - M_{L_{12\cdots q}} \right\rangle = \left| \{ [(l_1^{w_1} \alpha_1 L_1 S_1 , l_2^{w_2} \alpha_2 L_2 S_2) L_{12} S_{12} , l_3^{w_3} \alpha_3 L_3 S_3] L_{123} S_{123} , \cdots \} L_{12\cdots q} S_{12\cdots q} M_{L_{12\cdots q}} M - M_{L_{12\cdots q}} \right\rangle \tag{3.17}$$

观察方程(3.17)可知，解耦后的基矢已经形成了轨道角动量和自旋角动量各自独立的两个系列，为进一步解耦打下了基础。

020 解除层间角动量耦合

这里的操作从最初的解耦基函数 $\left| L_{12\cdots q} S_{12\cdots q} M_{L_{12\cdots q}} M - M_{L_{12\cdots q}} \right\rangle$ 式(3.17)开

始。该基函数仍是一个全部 $N\geqslant 2$ 个电子的轨道角动量和自旋角动量各自分别耦合在一起了的、并且全部 $N\geqslant 2$ 个电子坐标都完成了交换反对称化了的原子基函数。仔细观察基函数(3.17)后发现，角动量耦合是首先在各个支壳层之内然后才在各层间由内及外逐层扩大实现的。于是，这里的层间解耦操作便需逆向地在各层间由外及内逐层进行。关于 LS 耦合，我们曾经用在第一章 07-12 节中的方程(1.45)和(1.46)给出过相应的数学表达式，结合当前的具体情况可知

$$
\begin{aligned}
&|L_{12\cdots q}S_{12\cdots q}M_{L_{12\cdots q}}M-M_{L_{12\cdots q}}\rangle\\
&\equiv|L_{12\cdots q}M_{L_{12\cdots q}}\rangle\,|S_{12\cdots q}M-M_{L_{12\cdots q}}\rangle
\end{aligned}
\tag{3.18}
$$

而对于 $|L_{12\cdots q}M_{L_{12\cdots q}}\rangle$ 和 $|S_{12\cdots q}M-M_{L_{12\cdots q}}\rangle$ 各自的第一步层间解耦操作分别为

$$
\begin{aligned}
&|L_{12\cdots q}M_{L_{12\cdots q}}\rangle\\
&=(-1)^{L_{12\cdots q-1}-L_q+M_{L_{12\cdots q}}}[L_{12\cdots q}]^{1/2}\sum_{M_{L_{12\cdots q-1}}=-L_{12\cdots q-1}}^{L_{12\cdots q-1}}\begin{pmatrix}L_{12\cdots q-1} & L_q & L_{12\cdots q}\\ M_{L_{12\cdots q-1}} & M_{L_{12\cdots q}}-M_{L_{12\cdots q-1}} & -M_{L_{12\cdots q}}\end{pmatrix}\\
&\quad\times|L_{12\cdots q-1}M_{L_{12\cdots q-1}}\rangle\,|L_qM_{L_{12\cdots q}}-M_{L_{12\cdots q-1}}\rangle
\end{aligned}
\tag{3.19}
$$

同理，

$$
\begin{aligned}
&|S_{12\cdots q}M-M_{L_{12\cdots q}}\rangle\\
&=(-1)^{S_{12\cdots q-1}-S_q+(M-M_{L_{12\cdots q}})}[S_{12\cdots q}]^{1/2}\\
&\quad\times\sum_{M_{S_{12\cdots q-1}}=-S_{12\cdots q-1}}^{S_{12\cdots q-1}}\begin{pmatrix}S_{12\cdots q-1} & S_q & S_{12\cdots q}\\ M_{S_{12\cdots q-1}} & (M-M_{L_{12\cdots q}})-M_{S_{12\cdots q-1}} & -(M-M_{L_{12\cdots q}})\end{pmatrix}\\
&\quad\times\left|S_{12\cdots q-1}M_{S_{12\cdots q-1}}\right\rangle\left|S_q(M-M_{L_{12\cdots q}})-M_{S_{12\cdots q-1}}\right\rangle
\end{aligned}
\tag{3.20}
$$

注意，第一步层间解耦操作的成果是将形如 $|L_qS_qM_{L_q}M_{S_q}\rangle\equiv|L_qM_{L_q}\rangle\,|S_qM_{S_q}\rangle$ 的原子最外层内的耦合反对称化函数释放了出来。此后，再分别针对 $|L_{12\cdots q-1}M_{L_{12\cdots q-1}}\rangle$ 和 $|S_{12\cdots q-1}M_{S_{12\cdots q-1}}\rangle$ 等重复上述过程，计算终将把所有层间耦合逐次解开，从而相继解放出 $|L_{q-1}S_{q-1}M_{L_{q-1}}M_{S_{q-1}}\rangle$ 等，直到最终解放出 $|L_1S_1M_{L_1}M_{S_1}\rangle$。

注意，我们在 019 和 020 两节中给出上述解耦操作，只不过是让读者心里有数：在必要时，解耦可以如此进行。但是，由于我们将在后面向读者介绍功能强大的“算符上的 Racah 代数”，实际的解耦操作往往无需按上述手续单独进行。

021　剥离层间电子坐标交换反对称化

即使层间解耦后的原子波函数仍是在全部 $N\geqslant 2$ 个电子范围内交换反对称化的：在各个支壳层内是耦合反对称化的，在各层之间（即使已经解耦却仍）是交换反对称化的。因此，为了最终得到计算所需的电子积函数，下一个步骤就是一定要剥离层间电子坐标交换反对称化。

不管剥离层间电子坐标交换反对称化的操作如何进行，我们首先要强调的是，该操作与层间解耦操作是并行不悖的。这就是说，不论波函数是否已经层间解耦，剥离层间电子坐标交换反对称化的操作均可照样进行。若尚未经层间解耦，则经此操作后的原子基函数便是全耦合的却已经层间电子坐标交换反对称化剥离的波函数。今后我们经常要与这种原子基函数打交道。

为了了解这一剥离操作应该如何进行，我们自然需要知道，在基函数(3.1)中，当时 N 个电子坐标的交换反对称化是怎么完成的：首先，按照电子坐标序号（如上升）的次序确立一个基本排列；然后，在两两支壳层之间，每一支壳层各取一个电子，做两电子坐标的层间对换实现电子坐标的层间交换反对称化（为了避免属于层内电子坐标交换的操作混入其中，需在各层之内维持电子坐标序号上升的次序）；然后再在各层之内实现电子坐标的交换反对称化。为了说清这个过程，我们以比较简单的在两个支壳层中分别占有 3 个和 2 个共 5 个电子的组态为例，予以演示。在此例中，相应的组态可简记为 $l_1^3 l_2^2$。若将在该组态内电子坐标的基本排列记成

$$l_1(\vec{r}_1)l_1(\vec{r}_2)l_1(\vec{r}_3)\mid l_2(\vec{r}_4)l_2(\vec{r}_5) \tag{3.21}$$

（记住，在本书中，$\vec{r}_i$ 通常均用于表示电子 i 的三个空间坐标和一个自旋取向坐标共四个变量的总合）且又可进一步简化记成

$$123\,|\,45 \tag{3.22}$$

则真正的层间电子坐标交换（包括基本排列本身）及其宇称仅为如下 10 种：

$$\begin{array}{ll}
123\,|\,45 & \text{even}\\
124\,|\,35 & \text{odd}\\
125\,|\,34 & \text{even}\\
134\,|\,25 & \text{even}\\
135\,|\,24 & \text{odd}\\
145\,|\,23 & \text{even}\\
234\,|\,15 & \text{odd}\\
235\,|\,14 & \text{even}\\
245\,|\,13 & \text{odd}\\
345\,|\,12 & \text{even}
\end{array} \tag{3.23}$$

而其他可能的任何一种排列均可视为在上述排列旗下的层内重排。例如，排列 132|45 就是上述排列之一 123|45 旗下经由在 l_1^3 层内第二、第三两电子坐标位置对换后的重排，排列 214|35 就是上述排列之二 124|35 旗下经由在 l_1^3 层内第一、第二两电子坐标位置对换后的重排，排列 452|31 就是上述排列之九 245|13 旗下经由在 l_1^3 层内第一、第二两电子坐标位置对换后再在此重排基础上做第二、第三两电子坐标位置的对换同时又在 l_2^2 层内对换其两电子坐标位置后的重排等，所以 132|45、214|35、452|31 等排列都不属于这里所指的层间电子坐标交换。如此说来，层间电子坐标交换操作的数目有多少呢？该数目当然等于

$$M_{bs} = \frac{N!}{\prod_j w_j!} \equiv \frac{N!}{w_1!w_2!\cdots!w_q!} \tag{3.24}$$

这就是说，在全部 $N!$ 种排列中，有 M_{bs} 种排列属于层间电子坐标交换；而在每一种层间电子坐标交换所生成的排列旗下，都保留有 $\prod_j w_j! \equiv (w_1!w_2!\cdots!w_q!)$ 种层内排列分属于它。于是，我们就将反映在 N 个电子坐标完全交换反对称化中电子坐标交换的总次数 $N!$ 成功地分解为层间电子坐标交换次数 M_{bs} 与层内电子坐标交换次数 $\prod_j w_j!$ 两者的积。在此例中，$M_{bs} = \frac{5!}{3!2!} = \frac{4\times 5}{2} = 10$。这样，经由层间电子坐标交换反对称化剥离手续后的归一化原子基函数（不论是否已经层间解耦）就变成

$$\Psi_i = \left(\frac{\prod_j w_j!}{N!}\right)^{1/2} \sum_P (-1)^p \psi_i^{(P)} \tag{3.25}$$

在方程(3.25)中，若 Ψ_i 仍为全耦合的完全交换反对称化了的原子基函数，那么 $\psi_i^{(P)}$ 则用以表示仅经由上述层间电子坐标交换反对称化剥离后所生成的全耦合原子基函数。每个 $\psi_i^{(P)}$ 均代表一个特定的层间排列（在上例中，即是在(3.23)中所列 10 个中的一个）；由于它仍是在各层之内电子坐标交换部分反对称化的，所以在它旗下又可按各层内的电子坐标交换函数展开。不过，在方程(3.25)中，并未进行这种各层内的电子坐标交换函数的展开，而是留待将来与各层内的解耦操作一并进行（也许到那时，剥离层内部分交换反对称化的工作就不用刻意做了）。因此，在方程(3.25)中，大写字母 P 只用来表示不同的层间电子坐标交换操作（数目为 M_{bs}，于是求和 $\sum_P$ 也只是针对 M_{bs} 项进行），小写字母 p 则表示该交换操作的字称。

对哈密顿矩阵元(H_{ij})中的左右矢处理到现在之后，我们终于可以看一下它呈现出来的面貌是什么样子了。在单组态近似下（当考虑组态相互作用时，将会遇到组态非对角的、即左右矢分属不同组态的哈密顿矩阵元(H_{ij})，那种矩阵元的计算需另行讨论），(H_{ij})中的单电子对称算符矩阵元和双电子对称算符矩阵元分别可以经由下面的步骤推演出来。

021-1 单电子对称算符矩阵元

考虑单电子对称算符矩阵元

$$\left\langle \boldsymbol{\Psi}_i \mid \sum_{k=1}^{N} f_k \mid \boldsymbol{\Psi}_j \right\rangle = N\left\langle \boldsymbol{\Psi}_i \mid f_N \mid \boldsymbol{\Psi}_j \right\rangle$$

$$= \frac{\prod_m w_m!}{(N-1)!} \sum_P \sum_{P'} (-1)^{p+p'} \left\langle \psi_i^{(P)} \mid f_N \mid \psi_j^{(P')} \right\rangle \tag{3.26}$$

在方程(3.26)中,其第一个表达式的由来是:由于当将单电子算符从 f_m 换成 f_n 时,只不过是使含有该算符的单电子积分(包括对它的两个自旋取向的求和,下略)变量从 $\vec{r}_m$ 换成了 $\vec{r}_n$,但这种改换(改变积分变量的名称)并不能改变该积分的值;相应地,当将单电子算符从 f_m 换成 f_n 的同时,也将左右矢中的电子坐标 $\vec{r}_m$ 与 $\vec{r}_n$ 位置对换,由于矩阵元中的左右矢均为 N 个电子坐标完全交换反对称化了的原子波函数,所以对换的结果是使所得新的左右矢分别为原左右矢乘上(−1),因而呈现在矩阵元中的左右矢等于没变。综合上述改变的结果易知,可以(比如)用最末一个单电子算符 f_N 的 N 倍来代替求和 $\sum_{k=1}^{N} f_k$。方程(3.26)的第二个表达式的由来是将方程(3.25)代入方程(3.26)的结果。

下面,看看当把方程(3.26)第一个求和中的 P 固定在某个具体排列(在前例中,即可以是上述 10 个当中的任何一个)之上以后,$\sum_{P'} (-1)^{p+p'} \left\langle \psi_i^{(P)} \mid f_N \mid \psi_j^{(P')} \right\rangle$ 将演变成什么样子。为此,让我们首先讨论在该求和的每一项 $\left\langle \psi_i^{(P)} \mid f_N \mid \psi_j^{(P')} \right\rangle$ 中的内涵是什么:第一,矩阵元中的算符仅是排号为最后(第 N 号)的单电子算符。第二,因为现在只考虑到层间电子坐标的交换(尚未顾及在各层之内电子坐标的交换),所以不论是在排列 P 还是在排列 P' 中,电子 N 所处的位置都只能在某个支壳层的末位(见前例中的(3.23))。第三,就算现在的右、左矢 $\mid \psi_j^{(P')} \right\rangle$ 或 $\left\langle \psi_i^{(P)} \mid$ 都是全耦合了的,但终将被解耦成只在各自层内耦合了的形如 $\prod_{m=1}^{q} \mid l_m^{w_m} \alpha_m L_m S_m \right\rangle$ 或其共轭的波函数,但是(比如) $\mid l_m^{w_m} \alpha_m L_m S_m \rangle$ 又将在层内被进一步解耦成一个个单电子旋轨函数的积的形式:

$$\mid l_m^{w_m} \alpha_m L_m S_m \rangle \Rightarrow \prod_{n=1}^{w_m} \varphi_{l_m}(n) \tag{3.27}$$

在虚拟表达式(3.27)中,由于所能确定的信息太少,姑且只能用已知的 l_m 代表完备描写单电子旋轨函数状态的不全同的四个量子数$(nlm_l m_s)_m$,并且也只能用更空灵的记号(n)勉强区分在 $l_m^{w_m}$ 层内 w_m 个不同的电子。第四,当我们瞻顾到将来

层内解耦后的情形之后可知：

由于(如前所述)已经在矩阵元 $\left\langle \psi_i^{(P)} \mid f_N \mid \psi_j^{(P')} \right\rangle$ 中锁定了其左矢量的层间排列 P(在前例中，即上述 10 个当中的一个)，那么 $\left\langle \psi_i^{(P)} \right|$ 中的第 N 号电子就只能处在 q 个支壳层中某一支壳层的末位。假设在矩阵元 $\left\langle \psi_i^{(P)} \mid f_N \mid \psi_j^{(P')} \right\rangle$ 中其右矢量的层间排列 P' 不同于 P，那么又可分两种情况：其一是第 N 号电子所处的支壳层未变，如在前例中 P 为 125|34 而 P' 为 245|13；其二是第 N 号电子所处的支壳层已变，如在前例中 P 仍为 125|34 而 P' 为 234|15。

在第一种情况下，第 1 和第 4 号电子已分属异层；在第二种情况下，第 1、第 3、第 4 和第 5 号电子已分属异层。不论是在哪种情况之下，纵观(3.23)所列所有层间电子坐标交换排列，不管末号(此例中的第 5 号)电子坐标身处何处，只要在两排列间另外($N-1$)个电子中有一个电子坐标的位置分属异层，如在式(3.23)中 P 为 124|35 而 P' 为 125|34，那么，所论矩阵元 $\left\langle \psi_i^{(P)} \mid f_N \mid \psi_j^{(P')} \right\rangle$ 的值必为零，因为终将涉及作为一个因子矩阵元的形如

$$\left\langle \varphi_{(nl)_i} \mid \varphi_{(nl)_j} \right\rangle = 0, \quad (nl)_i \neq (nl)_j \tag{3.28}$$

的正交性积分。其中，这里的 $(nl)_i \neq (nl)_j$ 表示两个量子数中只要有一个不等的含义。关于方程(3.28)的成立性，我们已在第一章 08 节的讨论和 Hartree-Fock 方程组的推导中给出过充分的阐释。于是，最终的结论是，由于(3.23)本身就是层间电子坐标交换的产物，所以只要 $P' \neq P$，则 $\langle \psi_i^{(P)} | f_N | \psi_j^{(P')} \rangle = 0$。如此看来，可将方程(3.26)进一步演绎成

$$\left\langle \Psi_i \mid \sum_{k=1}^{N} f_k \mid \Psi_j \right\rangle = \frac{\prod_m w_m!}{(N-1)!} \sum_P \left\langle \psi_i^{(P)} \mid f_N \mid \psi_j^{(P)} \right\rangle \tag{3.29}$$

在此方程中，P 仍用以表示比如(3.23)所列 10 种排列中的任何一种。假设在一个特定的 P 下，末号电子 N 居于($l_k^{w_k}$)层，那么它的确切居所必在($l_k^{w_k}$)层中最后的位置上。

注意到，在方程(3.29)中，既然末号电子 N 处在哪个支壳层中已经具有某种特别的意义，那么，我们就可以按照末号电子 N 所处支壳层的不同将全部 M_{bs} 种层间电子坐标交换排列加以分类：假设末号电子 N 身处第 k 支壳层($k=1,2,\cdots,q$)，那么它必居于该层之末。这就是说，电子 N 的位置已被锁定。在全部 N 个电子中，锁定了其中一个电子位置后的排列总数当然为[$(N-1)!$]，若这时在某些层间排列 P 中的电子 N 均是被具体锁在第 k 支壳层之末，则对于这些层间排列(用 P_k 标记)而言，P_k 当中每一个旗下的层内排列数均为[$w_1!\ w_2!\ \cdots!\ (w_k-1)!\ \cdots!\ w_q!$]，所以，电子 N 被锁在第 k 支壳层之末的层间排列 P_k 的数目为

$$M_{bs}^{(k)}=\frac{(N-1)!}{w_1!w_2!\cdots!(w_k-1)!\cdots!w_q!} \tag{3.30}$$

而层间电子坐标交换操作总数当然等于如此分类后各类分操作数目之和,即

$$M_{bs}=\sum_{k=1}^{q}M_{bs}^{(k)} \tag{3.31}$$

(仍以组态 $l_1^3l_2^2$ 为例,我们可以验算一下上述结论:若电子 N 身处 l_1^3 层,则在此情况下的层间电子坐标交换操作数目 $M_{bs}^{(1)}=\frac{(5-1)!}{(3-1)!2!}=\frac{4!}{4}=6$;若电子 N 身处 l_2^2 层,则在此情况下的层间电子坐标交换操作数目 $M_{bs}^{(2)}=\frac{(5-1)!}{(3)!(2-1)!}=\frac{4!}{3!}=4$;$M_{bs}=M_{bs}^{(1)}+M_{bs}^{(2)}=10$。)

当已将整个层间电子坐标交换操作 P 依上述原则分类之后,方程(3.29)可进一步演化成

$$\begin{aligned}\left\langle\Psi_i\mid\sum_{k=1}^{N}f_k\mid\Psi_j\right\rangle&=\frac{\prod_m w_m!}{(N-1)!}\sum_P\left\langle\psi_i^{(P)}\mid f_N\mid\psi_j^{(P)}\right\rangle\\&=\frac{\prod_m w_m!}{(N-1)!}\sum_{k=1}^{q}\sum_{P_k}\left\langle\psi_i^{(P_k)}\mid f_N\mid\psi_j^{(P_k)}\right\rangle\end{aligned} \tag{3.32}$$

注意到方程(3.32)的第二求和(项数为 $M_{bs}^{(k)}$) $\sum_{P_k}\left\langle\psi_i^{(P_k)}\mid f_N\mid\psi_j^{(P_k)}\right\rangle$ 中的各项均等,所以

$$\begin{aligned}&\sum_{P_k}\left\langle\psi_i^{(P_k)}\mid f_N\mid\psi_j^{(P_k)}\right\rangle\\&=M_{bs}^{(k)}\left\langle\psi_i^{(P_k)}\mid f_N\mid\psi_j^{(P_k)}\right\rangle\\&=\frac{(N-1)!}{w_1!w_2!\cdots!(w_k-1)!\cdots!w_q!}\left\langle\psi_i^{(P_k)}\mid f_N\mid\psi_j^{(P_k)}\right\rangle\end{aligned} \tag{3.33}$$

对于方程(3.33)右边的两表达式而言,$\left\langle\psi_i^{(P_k)}\mid f_N\mid\psi_j^{(P_k)}\right\rangle$ 中的 P_k 已转化为在 $M_{bs}^{(k)}$ 个不同的 P_k 排列中指定的任何一个。设已做了某个指定,则将方程(3.33)代入方程(3.32)得

$$\left\langle\Psi_i\mid\sum_{k=1}^{N}f_k\mid\Psi_j\right\rangle=\sum_{k=1}^{q}w_k\left\langle\psi_i^{(P_k)}\mid f_N\mid\psi_j^{(P_k)}\right\rangle \tag{3.34}$$

最后,解释一下方程(3.34)右边求和中矩阵元 $\left\langle\psi_i^{(P_k)}\mid f_N\mid\psi_j^{(P_k)}\right\rangle$ 的含义:它表示算符为 f_N 且左右矢均为电子 N 锁在第 k 支壳层末位的某个被指定的层间电子坐标交换排列 P_k 之下的基函数。既然如此,就可以设想,若首先在矩阵元 $\left\langle\psi_i^{(P_k)}\mid f_N\mid\psi_j^{(P_k)}\right\rangle$ 的左右矢中均用基本排列(在前例中,就是 123|45)来代换“某个被指定的层间电子坐标

交换排列 P_k”，则由于基本排列是确定且唯一的，于是可以将其记成无上标修饰的 ψ_i 或 ψ_j，然后再将算符 f_N 换成 $f_{(k)}$，$f_{(k)}$ 作用在第 k 层最末位的电子坐标上，其中的 (k) 只用以较灵活地表明算符 f 作用于何处，而不再拘泥于只作用在末号电子 N 上。如此改换前后的矩阵元求和为

$$\sum_{k=1}^{q} w_k \left\langle \psi_i^{(P_k)} \mid f_N \mid \psi_j^{(P_k)} \right\rangle \Leftrightarrow \sum_{k=1}^{q} w_k \left\langle \psi_i \mid f_{(k)} \mid \psi_j \right\rangle \tag{3.35}$$

现在，我们仍以组态 $l_1^3 l_2^2$ 为例，再看看它们之间的关系。

先看(3.35)左边的改换前矩阵元求和：观察(3.23)，电子 5 处在 l_1^3 层末位的 P_k 排列共有如下 6 种：

125|34	even
135|24	odd
145|23	even
235|14	even
245|13	odd
345|12	even

依照方程(3.33)后面的讨论，可选上述排列当中的任何一个，比如选了 125|34 作为(3.35)左边矩阵元中的 P_k，那么，将来在 l_1^3 层内解耦后的该矩阵元终将展出它的一个因子矩阵元 $\left\langle \varphi_{n_1 l_1}(\vec{r}_5) \mid f_5 \mid \varphi_{n_1 l_1}(\vec{r}_5) \right\rangle$（这里，在增添了单电子旋轨函数状态描写中的主量子数的同时略去了不甚相干的磁量子数）；而电子 5 处在 l_2^2 层末位的 P_k 排列共有如下 4 种：

123|45	even
124|35	odd
134|25	even
234|15	odd

比如选了 234|15 作为(3.35)左边矩阵元中的 P_k，那么，将来在 l_2^2 层内解耦后的该矩阵元也终将展出它的一个因子矩阵元 $\left\langle \varphi_{n_2 l_2}(\vec{r}_5) \mid f_5 \mid \varphi_{n_2 l_2}(\vec{r}_5) \right\rangle$。所以，（没有计及解耦时的矢量耦合系数和另外 4 个电子的正交归一积分，所以只能暂用记号⇒示意）

$$\sum_{k=1}^{q} w_k \left\langle \psi_i^{(P_k)} \mid f_N \mid \psi_j^{(P_k)} \right\rangle \Rightarrow 3\left\langle \varphi_{n_1 l_1}(\vec{r}_5) \mid f_5 \mid \varphi_{n_1 l_1}(\vec{r}_5) \right\rangle + 2\left\langle \varphi_{n_2 l_2}(\vec{r}_5) \mid f_5 \mid \varphi_{n_2 l_2}(\vec{r}_5) \right\rangle \tag{3.36}$$

再看(3.35)右边的改换后矩阵元求和：

$$\sum_{k=1}^{q} w_k \left\langle \psi_i \mid f_{(k)} \mid \psi_j \right\rangle \Rightarrow 3\left\langle \varphi_{n_1 l_1}(\vec{r}_3) \mid f_3 \mid \varphi_{n_1 l_1}(\vec{r}_3) \right\rangle + 2\left\langle \varphi_{n_2 l_2}(\vec{r}_5) \mid f_5 \mid \varphi_{n_2 l_2}(\vec{r}_5) \right\rangle \tag{3.37}$$

因为

$$\left\langle \varphi_{n_1 l_1}(\vec{r}_3) \mid f_3 \mid \varphi_{n_1 l_1}(\vec{r}_3) \right\rangle = \left\langle \varphi_{n_1 l_1}(\vec{r}_5) \mid f_5 \mid \varphi_{n_1 l_1}(\vec{r}_5) \right\rangle = \left\langle n_1 l_1 \mid f \mid n_1 l_1 \right\rangle$$

所以

$$\sum_{k=1}^{q} w_k \left\langle \psi_i^{(P_k)} \mid f_N \mid \psi_j^{(P_k)} \right\rangle = \sum_{k=1}^{q} w_k \left\langle \psi_i \mid f_{(k)} \mid \psi_j \right\rangle$$

于是，方程(3.34)可进一步演变成

$$\left\langle \boldsymbol{\Psi}_i \mid \sum_{k=1}^{N} f_k \mid \boldsymbol{\Psi}_j \right\rangle = \sum_{k=1}^{q} w_k \left\langle \psi_i \mid f_{(k)} \mid \psi_j \right\rangle \tag{3.38}$$

方程(3.38)就是我们在 021-1 节中所要得到的最终结果。至此，我们还要总结一下方程(3.38)右边矩阵元 $\langle \psi_i \mid f_{(k)} \mid \psi_j \rangle$ 的内涵，以夯实下一步工作的基础：其中，左右矢量 $\langle \psi_i \mid$ 和 $\mid \psi_j \rangle$ 均代表着在基本排列(见式(3.21))及其旗下所有可能的各层内电子坐标交换排列(因而它们仍是层内交换反对称的)限定之下的全耦合基函数，而 $f_{(k)}$ 则作用在第 k 支壳层的末位电子坐标之上。注意，本节全部讨论的指向，只在于剥离层间电子坐标交换反对称化，因而在本节中对于矩阵元 $\langle \psi_i \mid f_{(k)} \mid \psi_j \rangle$ 的讨论只限于针对基本排列进行；若问对其旗下那些各层内电子坐标交换排列而言该矩阵元的计算如何进行，正是将在 022 节中要讨论的目标。

021-2　双电子对称算符矩阵元

与 021-1 节相平行，现在讨论双电子对称算符矩阵元，其形如

$$\begin{aligned} \left\langle \boldsymbol{\Psi}_i \mid \sum_{m<n} g_{mn} \mid \boldsymbol{\Psi}_j \right\rangle &= \frac{N(N-1)}{2} \left\langle \boldsymbol{\Psi}_i \mid g_{N-1,N} \mid \boldsymbol{\Psi}_j \right\rangle \\ &= \frac{\prod_k w_k!}{2(N-2)!} \sum_P \sum_{P'} (-1)^{p+p'} \left\langle \psi_i^{(P)} \mid g_{N-1,N} \mid \psi_j^{(P')} \right\rangle \end{aligned} \tag{3.39}$$

方程(3.39)右边第一表达式的由来，是由于用 $[N(N-1)/2]$ 倍的 $\left\langle \boldsymbol{\Psi}_i \mid g_{N-1,N} \mid \boldsymbol{\Psi}_j \right\rangle$ 来代换方程左边全等的 $[N(N-1)/2]$ 项求和的结果($[N(N-1)/2]$ 为电子坐标 $m<n$ 对数)。方程(3.39)右边第二表达式则是将方程(3.25)代入的结果。

下面的讨论，在基本道理上有很多方面与我们在 021-1 节中给出的阐述是类似的，只不过由于这里的算符同时涉及了两个电子而变得稍微复杂罢了。因此，这里我们只对于那些复杂化了新东西着力加以讨论。

仍从研究某一确定的层间电子坐标交换排列 P 开始。设在 P 下任一电子坐标 $\vec{r}_k (k<N-1)$ 出现在 $\psi_i^{(P)}$ 的某支壳层(如 $l_m^{w_m}$)之内，那么，除非对应的层间电子坐标交换排列 P' 能够保证 $\vec{r}_k$ 也出现在 $\psi_j^{(P')}$ 的 $l_m^{w_m}$ 之内，否则矩阵元 $\left\langle \psi_i^{(P)} \mid g_{N-1,N} \mid \psi_j^{(P')} \right\rangle = 0$。只需将审视的目光盯在那些对电子坐标 $\vec{r}_k\ (k<N-1)$ 的一个个单

电子积分上，自然就能得出上述结论。满足上述条件的排列 P 将分成两类，下面分别予以讨论：

第一类是，在 P 之下，电子坐标 $\vec{r}_{N-1}$ 和 $\vec{r}_N$ 出现在 $\psi_i^{(P)}$ 的同一支壳层（如 $l_m^{w_m}$）之内。显见，在此条件之下，这两个电子坐标也必须出现在 $\psi_j^{(P')}$ 的该同一支壳层 $l_m^{w_m}$ 之内，否则上述矩阵元仍为零。这就意味着，P' 必须全同于 P，因为在这里与在 021-1 节中一样，只讨论层间电子坐标交换排列。

注意到，在一个确定的组态之下，电子坐标 $\vec{r}_{N-1}$ 和 $\vec{r}_N$ 出现在同一支壳层 $l_m^{w_m}$ 之内的层间排列 P_{mm} 的数目为

$$M_{bs}^{(mm)}=\frac{(N-2)!}{w_1!w_2!\cdots!(w_m-2)!\cdots!w_q!} \tag{3.40}$$

于是，由很类似于方程(3.34)得出过程的讨论可知，方程(3.39)将演变成

$$\begin{aligned}&\frac{\prod_k w_k!}{2(N-2)!}\sum_P\left\langle\psi_i^{(P)}\mid g_{N-1,N}\mid\psi_j^{(P)}\right\rangle\\&=\sum_{m=1}^{q}\frac{w_m(w_m-1)}{2}\left\langle\psi_i^{(P_{mm})}\mid g_{N-1,N}\mid\psi_j^{(P_{mm})}\right\rangle\end{aligned} \tag{3.41}$$

其中，方程(3.41)中的 P_{mm} 已是在数目为 $M_{bs}^{(mm)}$ 的所有可能的排列 P_{mm} 中任选出的一个。

第二类是，在 P 之下，电子坐标 $\vec{r}_{N-1}$ 出现在 $\psi_i^{(P)}$ 的支壳层 $l_m^{w_m}$ 之内，而电子坐标 $\vec{r}_N$ 出现在 $\psi_i^{(P)}$ 的支壳层 $l_n^{w_n}$ 之内。在此条件之下，层间排列 P' 可有两种不同的选择，均可使方程(3.39)中的矩阵元 $\left\langle\psi_i^{(P)}\mid g_{N-1,N}\mid\psi_j^{(P')}\right\rangle$ 不为零。其一是 $P'=P$，也就是说，在 P' 之下，电子坐标 $\vec{r}_{N-1}$ 也出现在 $\psi_j^{(P')}$ 的支壳层 $l_m^{w_m}$ 之内，而电子坐标 $\vec{r}_N$ 也出现在 $\psi_j^{(P')}$ 的支壳层 $l_n^{w_n}$ 之内，人称这种情形为“直接情形”，在此情形下，$(-1)^{(p+p')}=1$；其二是，在 P' 之下，电子坐标 $\vec{r}_{N-1}$ 出现在 $\psi_j^{(P')}$ 的支壳层 $l_n^{w_n}$ 之内，而电子坐标 $\vec{r}_N$ 则出现在 $\psi_j^{(P')}$ 的支壳层 $l_m^{w_m}$ 之内。对于除此以外的其他方面而言，P' 全同于 P。人称这种情形为“交换情形”，在此情形下，$(-1)^{p+p'}=-1$。不论在这两种情形中的哪种情形之下，对于所给定的 m 和 n 值而言（也不论是 $m>n$ 还是 $m<n$），其层间排列 P_{mn}^{direct} 或 P_{mn}^{exchange} 的数目均为

$$M_{bs}^{(mn)}=\frac{(N-2)!}{w_1!w_2!\cdots!(w_m-1)!\cdots!(w_n-1)!\cdots!w_q!} \tag{3.42}$$

于是，在第二类 P 之下，方程(3.39)将演变成

$$\begin{aligned}&\frac{\prod_k w_k!}{2(N-2)!}\sum_P\left\langle\psi_i^{(P)}\mid g_{N-1,N}\mid\psi_j^{(P)}\right\rangle\\&=\sum_{m\neq n}\frac{w_m w_n}{2}\left[\left\langle\psi_i^{(P_{mn})}\mid g_{N-1,N}\mid\psi_j^{(P_{mn})}\right\rangle-\left\langle\psi_i^{(P_{mn})}\mid g_{N-1,N}\mid\psi_j^{(P_{nm})}\right\rangle\right]\end{aligned} \tag{3.43}$$

其中，$P_{mn}(P_{nm})$ 是在 $M_{bs}^{(mn)}$ 种可能的直接(交换)层间交换排列中任选出的一种。将方程(3.41)与(3.43)结合在一起，可得

$$\left\langle \Psi_i \mid \sum_{m<n} g_{mn} \mid \Psi_j \right\rangle = \sum_{m=1}^{q} \frac{w_m(w_m-1)}{2}\left\langle \psi_i \mid g_{(mm)} \mid \psi_j \right\rangle + \sum_{m<n} w_m w_n \left[\left\langle \psi_i \mid g_{(mn)} \mid \psi_j \right\rangle - \left\langle \psi_i \mid g_{(mn)} \mid \psi_j^{(\mathrm{ex})} \right\rangle \right] \quad (3.44)$$

注意，在方程(3.43)中，双重求和为 $\sum_{m\neq n} \frac{w_m w_n}{2}[\cdots]$，它等于方程(3.44)中的 $\sum_{m<n} w_m w_n[\cdots]$。此外，方程(3.41)与(3.43)合成向(3.44)的过渡所涉及的论理与我们在式(3.35)前后已给出的非常相似：在方程(3.44)的右边，ψ_i 和 ψ_j 都是全耦合的(同 Ψ_i 或 Ψ_j 一样)，但却部分地只在各个支壳层之内电子坐标交换反对称化基函数。在它们那里，由于默认的层间电子坐标交换排列为基本排列，所以对它们一般都不必再做上角标修饰；其中只有一个情形 $\psi_j^{(\mathrm{ex})}$ 例外，它表示在基本排列基础上，第 m 支壳层中排在最后的电子坐标已与第 n 支壳层中排在最后的电子坐标做了对换，这也是式中"－"号的由来。在方程(3.44)的右边，算符 $g_{(mm)}$ 同时作用在第 m 支壳层中排在最后的两个电子坐标上，而算符 $g_{(mn)}$ 则同时作用在第 m 支壳层中排在最后的电子坐标和第 n 支壳层中排在最后的电子坐标上。

至此，为了计算(H_{ij})所必须经历的、对基函数的层间电子坐标交换反对称化剥离手续已经完成。在 022 节中，我们即将迎来以 Racah 代数为手段一举最终实现层内角动量解耦合层内电子坐标交换反对称化剥离双重目标。

022 剥离层内电子坐标交换反对称化并解除层内角动量耦合

由于在任何一个支壳层 $(nl)^w$ 之内的各个电子之间已经有两个量子数(描写电子旋轨函数状态的主量子数 n 和轨道角动量量子数 l)彼此相同(单电子的自旋角动量量子数均恒为 1/2)，所以泡利原理必将对它们磁量子数(轨道磁量子数 m_l 和自旋磁量子数 m_s)的取值可能性附加限制。这种限制的结果，使得运用一般的矢量耦合法则所得到的耦合项中的若干项不可能出现。记得，当我们在 016 节中谈到在支壳层 $2p^4$ 内角动量耦合可以得到哪几个 LS 耦合项时曾经指出，"耦合可得到如下 6 个 LS 耦合项：${}^3D_{3,2,1}$，${}^3P_{2,1,0}$，${}^3S_1$；${}^1D_2$，${}^1P_1$，${}^1S_0$。但是，反映该层内电子坐标交换反对称的泡利原理只能允许其中的三项 ${}^3P_{2,1,0}$，${}^1D_2$，${}^1S_0$ 存在(我们将在后面给出其中的道理)"。本节的讨论就从阐明这个道理开始。

022-1 层内耦合并反对称化的两电子波函数

为了说清在层内耦合反对称化波函数构造中的困难与机遇(二者往往共存：

困难在于，总须剔除为泡利原理所不容的耦合项，若用初等原子物理给出的方法去做这件事，大家知道，那是很麻烦的；机遇在于，一旦找到了其中的规律，事情反而变得较为简单了），我们不得不从层内耦合反对称化的两电子波函数的构造谈起。

在本节中，我们的思路是，暂且不管两电子是不是同层的，先按照一般的耦合反对称化法则去做，看看得到了什么结果；然后将两电子处于同一支壳层的条件加到这个结果上去，再看该结果的演变，并得出相应的结论。

由方程(1.40)，我们早已熟知，电子坐标交换反对称化的一般法则是

$$\Psi = (N!)^{-1/2}\sum_{p}(-1)^{p}\varphi_1(\vec{r}_{j_1})\varphi_2(\vec{r}_{j_2})\varphi_3(\vec{r}_{j_3})\cdots\varphi_N(\vec{r}_{j_N})$$

又由方程(1.44)、(1.63)已知

$$\begin{aligned}|j_1j_2jm\rangle &= \sum_{m_1=-j_1}^{j_1}\sum_{m_2=-j_2}^{j_2}C(j_1j_2m_1m_2;jm)\,|j_1j_2m_1m_2\rangle\\ &= \sum_{m_1=-j_1}^{j_1}C(j_1j_2m_1,m-m_1;jm)\,|j_1j_2m_1,m-m_1\rangle\\ &= \sum_{m_1=-j_1}^{j_1}\langle j_1j_2m_1,m-m_1\,|\,j_1j_2jm\rangle\,|j_1j_2m_1,m-m_1\rangle\\ &= (-1)^{j_1-j_2+m}[j]^{1/2}\sum_{m_1=-j_1}^{j_1}\begin{pmatrix}j_1 & j_2 & j\\ m_1 & m-m_1 & -m\end{pmatrix}|j_1j_2m_1,m-m_1\rangle\end{aligned} \tag{3.45}$$

手里拿着(1.40)和(3.45)这两件工具，看看要做的工作应该怎么进行。

首先，将方程(3.45)运用于由量子状态分别为 $|1\rangle=|n_1l_1m_{l_1}m_{s_1}\rangle$ 和 $|2\rangle=|n_2l_2m_{l_2}m_{s_2}\rangle$ 的两电子旋轨函数按 LS 耦合法则耦合起来了的、并且这两个电子坐标排列为约定的基本排列的一个原子波函数 $\psi_{12\beta}^{(12)}$：注意，这里用小写希腊字母 ψ 标记该波函数，因为"两电子坐标排列为约定的基本排列"而未做两电子坐标交换反对称化，因此用其中的上角标(12)来标记该基本排列；而下角标 12β 则用以表示该耦合波函数的某一量子状态 $|12\beta\rangle=|n_1l_1n_2l_2LSJM\rangle$。于是，类似于我们在第一章式(1.45)～(1.47)中已经做过的那样，可知

$$\begin{aligned}\psi_{12\beta}^{(12)} = &\sum_{M_L=-L}^{L}C(LSM_L,M-M_L;JM)\sum_{m_{s1}=-1/2}^{1/2}C(s_1s_2m_{s1},M-M_L-m_{s1};SM-M_L)\\ &\times\sum_{m_{l1}=-l_1}^{l_1}C(l_1l_2m_{l1},M_L-m_{l1};LM_L)\varphi_{n_1l_1m_{l1}m_{s1}}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2l_2M_L-m_{l1}M-M_L-m_{s1}}(\vec{r}_2)\end{aligned} \tag{3.46}$$

现在，考虑在两电子坐标交换排列下同一状态的原子波函数，它的解耦展开自

然是

$$\psi_{12\beta}^{(21)} = \sum_{M_L=-L}^{L} C(LSM_L, M-M_L; JM) \sum_{m_{s1}=-1/2}^{1/2} C(s_1 s_2 m_{s1}, M-M_L-m_{s1}; SM-M_L)$$
$$\times \sum_{m_{l1}=-l_1}^{l_1} C(l_1 l_2 m_{l1}, M_L - m_{l1}; LM_L) \varphi_{n_1 l_1 m_{l1} m_{s1}}(\vec{r}_2) \varphi_{n_2 l_2 M_L - m_{l1} M - M_L - m_{s1}}(\vec{r}_1) \tag{3.47}$$

因此,归一化的耦合反对称化的原子波函数(注意它的大写希腊字母标记)为

$$\Psi_{12\beta} = 2^{-1/2}(\psi_{12\beta}^{(12)} - \psi_{12\beta}^{(21)}) \tag{3.48}$$

现在,让我们来考察归一化的耦合反对称化的原子波函数 $\Psi_{12\beta}$ 与另一归一化的耦合反对称化的原子波函数 $\Psi_{12\beta'} = |n_1 l_1 n_2 l_2 L'S'J'M'\rangle$(注意,改变的只是耦合角量子数)之间的重叠积分:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_{12\beta} \mid \Psi_{12\beta'} \rangle &= \frac{1}{2}\left[\left\langle \psi_{12\beta}^{(12)} - \psi_{12\beta}^{(21)} \mid \psi_{12\beta'}^{(12)} - \psi_{12\beta'}^{(21)} \right\rangle\right] \\
&= \frac{1}{2}\left[\left\langle \psi_{12\beta}^{(12)} \mid \psi_{12\beta'}^{(12)} \right\rangle + \left\langle \psi_{12\beta}^{(21)} \mid \psi_{12\beta'}^{(21)} \right\rangle - \left\langle \psi_{12\beta}^{(12)} \mid \psi_{12\beta'}^{(21)} \right\rangle - \left\langle \psi_{12\beta}^{(21)} \mid \psi_{12\beta'}^{(12)} \right\rangle\right] \\
&= \left\langle \psi_{12\beta}^{(12)} \mid \psi_{12\beta'}^{(12)} \right\rangle - \left\langle \psi_{12\beta}^{(21)} \mid \psi_{12\beta'}^{(12)} \right\rangle \\
&= \left\langle \psi_{12\beta}^{(12)} \mid \psi_{12\beta'}^{(12)} \right\rangle + (-1)^{l_1+l_2+L+S} \left\langle \psi_{21\beta}^{(12)} \mid \psi_{12\beta'}^{(12)} \right\rangle \\
&= \delta_{LL'} \delta_{SS'} \delta_{JJ'} \delta_{MM'} [1 + \delta_{n_1 n_2} \delta_{l_1 l_2} (-1)^{L+S}]
\end{aligned} \tag{3.49}$$

方程(3.49)第三个表达式的由来是因为改变积分变量之名并不能改变积分之值,于是

$$\left\langle \psi_{12\beta}^{(21)} \mid \psi_{12\beta'}^{(21)} \right\rangle = \left\langle \psi_{12\beta}^{(12)} \mid \psi_{12\beta'}^{(12)} \right\rangle, \quad \left\langle \psi_{12\beta}^{(12)} \mid \psi_{12\beta'}^{(21)} \right\rangle = \left\langle \psi_{12\beta}^{(21)} \mid \psi_{12\beta'}^{(12)} \right\rangle$$

为了说清方程(3.49)第四表达式的由来,必须把其中第二项里左矢量 $\psi_{21\beta}^{(12)}$ 的含义弄明白:

首先注意到,方程(3.45)最后一个表达式为

$$| j_1 j_2 jm \rangle = (-1)^{j_1 - j_2 + m} [j]^{1/2} \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m - m_1 & -m \end{pmatrix} | j_1 j_2 m_1, m - m_1 \rangle$$

那么,对应地应有

$$| j_2 j_1 jm \rangle = (-1)^{j_2 - j_1 + m} [j]^{1/2} \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j \\ m - m_1 & m_1 & -m \end{pmatrix} | j_2 j_1 m - m_1, m_1 \rangle \tag{3.50}$$

但是,已知 3-j 符号有一个性质为

$$\begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j \\ m - m_1 & m_1 & -m \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 + j_2 + j} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m - m_1 & -m \end{pmatrix} \tag{3.51}$$

所以,方程(3.50)进一步演化成

$$
\begin{aligned}
\left| j_2 j_1 jm \right\rangle &= (-1)^{2j_2+m+j}[j]^{1/2}\sum_{m_1=-j_1}^{j_1}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m-m_1 & -m \end{pmatrix} \left| j_2 j_1 m-m_1, m_1 \right\rangle \\
&= (-1)^{3j_2-j_1+j}\Bigg[(-1)^{j_1-j_2+m}[j]^{1/2}\sum_{m_1=-j_1}^{j_1}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m-m_1 & -m \end{pmatrix} \\
&\qquad \left| j_2 j_1 m-m_1, m_1 \right\rangle\Bigg] \\
&= (-1)^{2j_2-2j_1+2j}(-1)^{j_1+j_2-j}\left| j_1 j_2 jm \right\rangle \\
&= (-1)^{j_1+j_2-j}\left| j_1 j_2 jm \right\rangle
\end{aligned}
\tag{3.52}
$$

注意,在上面推导中,利用了如下事实:

$| j_2 j_1 m-m_1, m_1 \rangle \equiv | j_2 m-m_1 \rangle \cdot | j_1 m_1 \rangle = | j_1 j_2 m_1, m-m_1 \rangle \equiv | j_1 m_1 \rangle \cdot | j_2 m-m_1 \rangle$

因为,在此间解耦所得的电子积函数中尚没有考虑电子坐标位置的事情。

$$(-1)^{2j_2-2j_1+2j} = (-1)^{2j_2-2j_1+2j}\cdot(-1)^{4j_1} = (-1)^{2(j_2+j_1+j)} = 1$$

因为,j_1,j_2,j 等均为非负整数或半整数,而 j_1+j_2+j 恒为非负整数。

方程(3.52)给出的是一般原则,它适用于任何两个角动量(基元的或耦合而成的)间的耦合。若将方程(3.52)分别应用于两电子轨道角动量间的耦合和两电子自旋角动量间的耦合,则有如下我们正要用到的两个方程:

$$| l_2 l_1 LM_L \rangle = (-1)^{l_1+l_2-L} | l_1 l_2 LM_L \rangle \tag{3.53}$$

和

$$| s_2 s_1 SM_s \rangle = (-1)^{s_1+s_2-S} | s_1 s_2 SM_s \rangle = (-1)^{1-S} | s_1 s_2 SM_s \rangle \tag{3.54}$$

将方程(3.53)和(3.54)运用于态矢量$|12\beta\rangle = |n_1 l_1 n_2 l_2 LSJM\rangle$,可知

$$
\begin{aligned}
| 12\beta \rangle &= | n_1 l_1 n_2 l_2 LSJM \rangle \\
&= (-1)^{-l_1-l_2+L-1+S} | n_2 l_2 n_1 l_1 LSJM \rangle \\
&= (-1)^{-l_1-l_2+L-1+S}\cdot(-1)^{2(l_1+l_2+1)} | n_2 l_2 n_1 l_1 LSJM \rangle \\
&= (-1)^{l_1+l_2+L+S+1} | n_2 l_2 n_1 l_1 LSJM \rangle \\
&= (-1)^{l_1+l_2+L+S+1} | 21\beta \rangle
\end{aligned}
$$

最后,可知方程(3.49)第四表达式第二项里左矢量 $\psi_{21\beta}^{(12)}$ 的含义为:当将 $\psi_{21\beta}^{(12)}$ 按照类似方程(3.47)那样做解耦展开时,展出的电子积函数也是 $(\varphi_{n_2 l_2 M_L-m_{l_1} M-M_L-m_{s1}}(\vec{r}_1)\varphi_{n_1 l_1 m_{l1} m_{s1}}(\vec{r}_2))$。于是,可知

$$-\left\langle \psi_{12\beta}^{(21)} \mid \psi_{12\beta'}^{(12)} \right\rangle = (-1)^{l_1+l_2+L+S}\left\langle \psi_{21\beta}^{(12)} \mid \psi_{12\beta'}^{(12)} \right\rangle$$

即方程(3.49)第四表达式成立。

为了了解方程(3.49)第五表达式的由来,让我们先来证明如下一般性的正交归一关系:

$$\begin{aligned}
&\left\langle j_1 j_2 jm \mid j_1 j_2 j'm' \right\rangle \\
&= \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m'_1=-j_1}^{j_1} C(j_1 j_2 m_1 m-m_1; jm) C(j_1 j_2 m'_1 m'-m'_1; j'm') \\
&\quad \left\langle j_1 m_1 \mid j_1 m'_1 \right\rangle \left\langle j_2 m-m_1 \mid j_2 m'-m'_1 \right\rangle \\
&= \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} C(j_1 j_2 m_1 m-m_1; jm) C(j_1 j_2 m_1 m-m_1; j'm') \\
&= [(-1)^{-2(j_1-j_2+m')}](-1)^{j_1-j_2+m}[j]^{1/2}(-1)^{j_1-j_2+m'}[j']^{1/2} \\
&\quad \times \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m-m_1 & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j' \\ m_1 & m-m_1 & -m' \end{pmatrix} \\
&= (-1)^{m-m'}[j]^{1/2}[j']^{1/2} \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m-m_1 & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j' \\ m_1 & m-m_1 & -m' \end{pmatrix} \\
&= \delta_{jj'} \delta_{mm'}
\end{aligned} \tag{3.55}$$

在方程(3.55)的推导过程中,利用了如下事实:

第一,单电子旋轨函数间的积分 $\left\langle j_1 m_1 \mid j_1 m'_1 \right\rangle = \delta_{m_1 m'_1}$,$\left\langle j_2 m-m_1 \mid j_2 m'-m'_1 \right\rangle = \delta_{m-m_1, m'-m'_1}$。

第二,C-G 系数均为实数,相应地,(j_1-j_2+m')为整数,所以$[(-1)^{-2(j_1-j_2+m')}] = 1$。

第三,我们在第一章推导方程(1.77)时曾经用到过 3-j 符号求和的一个性质:

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} [j_3] \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j'_3 \\ m_1 & m_2 & m'_3 \end{pmatrix} = \delta_{j_3 j'_3} \delta_{m_3 m'_3} \delta(j_1 j_2 j_3)$$

其中,$\delta(j_1 j_2 j_3)$ 为所谓“三角形关系”,其内容包括:$j_1+j_2 \geqslant j_3$,$j_2+j_3 \geqslant j_1$,$j_3+j_1 \geqslant j_2$ 和$j_1+j_2+j_3$ 为整数两条。我们在这里推导方程(3.55)的最后一步时再一次用到了这个性质。

将方程(3.55)运用到方程(3.49)第四表达式中的首项,可知

$$\left\langle \psi_{12\beta}^{(12)} \mid \psi_{12\beta'}^{(12)} \right\rangle = \delta_{\beta\beta'} = \delta_{LL'} \delta_{SS'} \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \tag{3.56}$$

为了能将方程(3.55)运用到方程(3.49)第四表达式中的第二项,我们必须首先看清其中 $\psi_{21\beta}^{(12)}$ 的解耦展开式具体是什么样子:

$$\psi_{21\beta}^{(12)}=\sum_{M_L=-L}^{L}C(LSM_L,M-M_L;JM)\sum_{m_{s1}=-1/2}^{1/2}C(s_2s_1M-M_L-m_{s1},m_{s1};SM-M_L)$$
$$\times\sum_{m_{l1}=-l_1}^{l_1}C(l_2l_1M_L-m_{l1},m_{l1};LM_L)\varphi_{n_1l_1m_{l1}m_{s1}}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2l_2M_L-m_{l1}M-M_L-m_{s1}}(\vec{r}_1)\tag{3.57}$$

而

$$\psi_{12\beta}^{(12)}=\sum_{M'_L=-L'}^{L'}C(L'S'M'_L,M'-M'_L;J'M')\sum_{m'_{s1}=-1/2}^{1/2}C(s_1s_2m'_{s1},M'-M'_L-m'_{s1};S'M'-M'_L)$$
$$\times\sum_{m'_{l1}=-l_1}^{l_1}C(l_1l_2m'_{l1},M'_L-m'_{l1};L'M'_L)\varphi_{n_1l_1m'_{l1}m'_{s1}}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2l_2M'_L-m'_{l1}M'-M'_L-m'_{s1}}(\vec{r}_2)\tag{3.58}$$

由单电子旋轨函数积分(当然也包括对于自旋取向求和)结果

$$\langle\varphi_{n_2l_2M_L-m_{l1}M-M_L-m_{s1}}(\vec{r}_1)\mid\varphi_{n_1l_1m'_{l1}m'_{s1}}(\vec{r}_1)\rangle=\delta_{n_1n_2}\delta_{l_1l_2}\delta_{m'_{l1},M_L-m_{l1}}\delta_{m'_{s1},M-M_L-m_{s1}}\tag{3.59}$$

和

$$\langle\varphi_{n_1l_1m_{l1}m_{s1}}(\vec{r}_2)\mid\varphi_{n_2l_2M'_L-m'_{l1}M'-M'_L-m'_{s1}}(\vec{r}_2)\rangle=\delta_{n_1n_2}\delta_{l_1l_2}\delta_{m_{l1},M'_L-m'_{l1}}\delta_{m_{s1},M'-M'_L-m'_{s1}}\tag{3.60}$$

以及方程(3.57)和(3.58)的结果可知

$$\begin{aligned}
&(-1)^{l_1+l_2+L+S}\left\langle\psi_{21\beta}^{(12)}\mid\psi_{12\beta}^{(12)}\right\rangle\\
=&\delta_{n_1n_2}\delta_{l_1l_2}(-1)^{l_1+l_2+L+S}\\
&\times\sum_{M_L=-L}^{L}\sum_{M'_L=-L'}^{L'}C(LSM_L,M-M_L;JM)C(L'S'M'_L,M'-M'_L;J'M')\\
&\times\sum_{m_{s1}=-1/2}^{1/2}C(s_2s_1M-M_L-m_{s1},m_{s1};SM-M_L)C(s_1s_2M-M_L-m_{s1},m_{s1};S'M'-M'_L)\\
&\times\sum_{m_{l1}=-l_1}^{l_1}C(l_2l_1M_L-m_{l1},m_{l1};LM_L)C(l_1l_2M_L-m_{l1},m_{l1};L'M'_L)\\
=&(-1)^{L+S}\sum_{M_L=-L}^{L}\sum_{M'_L=-L'}^{L'}C(LSM_L,M-M_L;JM)C(L'S'M'_L,M'-M'_L;J'M')\\
&\times\delta_{n_1n_2}\delta_{l_1l_2}\delta_{SS'}\delta_{M-L,M'-L'}\delta_{LL'}\delta_{M_LM'_L}\\
=&(-1)^{L+S}\delta_{n_1n_2}\delta_{l_1l_2}\delta_{SS'}\delta_{LL'}\sum_{M_L=-L}^{L}C(LSM_L,M-M_L;JM)C(LSM_L,M-M_L;J'M')\\
=&(-1)^{L+S}\delta_{n_1n_2}\delta_{l_1l_2}\delta_{SS'}\delta_{LL'}\delta_{JJ'}\delta_{MM'}
\end{aligned}\tag{3.61}$$

结合方程(3.56)和(3.61),最终得到方程(3.49)的最后一个表达式

$$\langle \Psi_{12\beta} \mid \Psi_{12\beta'} \rangle = \delta_{LL'}\delta_{SS'}\delta_{JJ'}\delta_{MM'}[1+\delta_{n_1 n_2}\delta_{l_1 l_2}(-1)^{L+S}]$$

现在,让我们来分析一下方程(3.49)的含义:

当这两电子不处在同一支壳层时,即当 $n_1 \neq n_2$ 或/和 $l_1 \neq l_2$ 时,方程(3.49)所反映的正是原子基函数间应有的正交归一关系,这说明在方程(3.48)中所取的归一化因子是正确的。

当这两电子处在同一支壳层时,即当 $n_1 = n_2$ 和 $l_1 = l_2$ 同时成立时,方程(3.49)告诉我们:①当 $(L+S)$ 为奇数(两电子耦合总自旋角量子数 S 的可能取值只有 0 和 1)时,$\langle \Psi_{12\beta} \mid \Psi_{12\beta'} \rangle \equiv 0$。这表明,在此条件之下,人们无法实现耦合原子波函数的反对称化。因此,这样的原子波函数不可能存在。于是,我们得到了一个很简明的判据(尽管费了不少事):"$(L+S)$ 为奇数的 LS 耦合项不可能存在"。用此判据去观察比如在组态 $2p^4$ 之内的各 LS 耦合项,立刻可知 ^3D,^3S;^1P 三项是必须剔除的。②当 $(L+S)$ 为偶数时,正是物理所允许的耦合项。不过,这里必须把方程(3.48)中原来对于非同支层两电子而言是正确的归一化因子 $2^{-1/2}$ 换成 2^{-1}(请读者不要放过这个信息,自己先想想这可能意味着什么?若能针对自己的猜想给出相应的证明,则表明你的能力的确在增强)。

022-2　层内耦合并反对称化的三电子波函数

在进入正题之前,让我们先来揭开刚刚呈现在读者面前的问题的谜底。当作者看到该"归一化因子"竟然成了 2^{-1} 时的直觉就是:会不会是因为在无意中已经使 $(L+S)$ 为偶数的、两电子坐标排列为基本排列的、同科($n_1=n_2=n$ 和 $l_1=l_2=l$)LS 耦合两电子原子波函数 $\psi^{(12)}_{(nl)^2 LSJM}$(注意,$\psi$ 为小写希腊字母)本身已经电子排列交换反对称化了呢?如此设想之下,当然,两电子坐标排列为交换排列的 $\psi^{(21)}_{(nl)^2 LSJM} = -\psi^{(12)}_{(nl)^2 LSJM}$ 也已经电子排列交换反对称化了。这就是说,对于同科电子而言,方程(3.48)的含义已经异化:可以认为,它不再是在做交换反对称化,而是在做某种重复操作。唯其如此,才能解释"归一化因子"竟然须为 2^{-1} 的现象(哪有真正的两电子交换反对称化操作之下的归一化因子不为 $2^{-1/2}$ 的道理)。

下面,就来仔细看看事实是否果真如此。

我们已经进行了的操作只有两个:一个是两电子旋轨函数角动量间的耦合,另一个是两电子坐标交换反对称化。既然我们猜测 $\psi^{(12)}_{(nl)^2 LSJM}$ 已经是两电子排列交换反对称化了的,那么这个意外所得必来自于两电子旋轨函数角动量间耦合的操作。重新审视方程(3.46):

$$\psi_{12\beta}^{(12)}=\sum_{M_L=-L}^{L}C(LSM_L,M-M_L;JM)\sum_{m_{s1}=-1/2}^{1/2}C(s_1s_2m_{s1},M-M_L-m_{s1};SM-M_L)$$
$$\times\sum_{m_{l1}=-l_1}^{l_1}C(l_1l_2m_{l1},M_L-m_{l1};LM_L)\varphi_{n_1l_1m_{l1}m_{s1}}(\vec r_1)\varphi_{n_2l_2M_L-m_{l1}M-M_L-m_{s1}}(\vec r_2)$$

在同科两电子条件下，则成为

$$\psi_{(nl)^2LSJM}^{(12)}=\sum_{M_L=-L}^{L}C(LSM_L,M-M_L;JM)\sum_{m_{s1}=-1/2}^{1/2}C\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}m_{s1},M-M_L-m_{s1};SM-M_L\right)$$
$$\times\sum_{m_{l1}=-l}^{l}C(llm_{l1},M_L-m_{l1};LM_L)\varphi_{nlm_{l1}m_{s1}}(\vec r_1)\varphi_{nlM_L-m_{l1}M-M_L-m_{s1}}(\vec r_2)$$
(3.62)

注意到，由于 $n_1=n_2=n$ 和 $l_1=l_2=l$，于是在方程(3.62)中出现了一种新的情况：每当在第一求和中对 M_L 任取一个合理的值，而后又在后面的两重求和中对 m_{s1} 和 m_{l1} 取遍所有可能的合理值时，两个电子旋轨函数的量子状态必将自动地完成交换。

这种事情，对于非同科两电子而言是完全不可能的。其原因在于：由于在主量子数和轨道角量子数中至少有一个已经不同，所以不管剩下的两个磁量子数如何折腾，也涉及不到两个电子旋轨函数量子状态的交换。

读者当会记得，若单论电子排列的交换反对称化，它本来是可以按等价的(1.40)和(1.54)两种模式实现的；只不过是当既要进行电子角动量耦合操作又要进行电子排列交换反对称化操作时，(1.54)模式才被禁用，因为那将涉及两种操作都对同一磁量子数集进行。

这里的情形说的是，过程只涉及了两电子的角动量耦合操作，并未刻意进行两电子坐标的交换反对称化操作，意外的结果却是：只要做了角动量耦合，两电子坐标的交换反对称化就无需再做而自行实现了。

我们以 $2p^2$ 组态下泡利原理所容许的原子状态 ${}^3P_{00}$(在这里，用下角标中的第二个 0 表示 $M=0$。这是作者为了锁定此例的具体状态而设的特别记号，并没有不言自明的、公认的约定含义)为例来说明上述情形。

对于此例而言，方程(3.62)成为

$$\psi_{(2p)^2 1100}^{(12)}=\sum_{M_L=-1}^{1}C(11M_L,0-M_L;00)\sum_{m_{s1}=-1/2}^{1/2}C\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}m_{s1},0-M_L-m_{s1};1(0-M_L)\right)$$
$$\times\sum_{m_{l1}=-1}^{1}C(11m_{l1},M_L-m_{l1};1M_L)\varphi_{21m_{l1}m_{s1}}(\vec r_1)\varphi_{21M_L-m_{l1}0-M_L-m_{s1}}(\vec r_2)$$
(3.63)

注意，在方程(3.63)的三重求和中，对于任何预先取定的一个 M_L 合理值，当

取遍另两重求和中的所有可能的合理值时，将或者同时分别出现：数值 m_{l1} 与数值 $m_{l2}=(M_L-m_{l1})$ 交换，数值 m_{s1} 与数值 $m_{s2}=(0-M_L-m_{s1})$ 交换；或者在上述两对儿中，有一对儿的数值虽然没有交换（至少表面看来如此），而另一对儿的数值必有交换。还须进一步附加说明的是，在第二种情况中，如果是数值 m_{l1} 与数值 $m_{l2}=(M_L-m_{l1})$ 的一对儿没有交换，则此事必发生在 L 为偶数的条件之下，于是有无 $(-1)^{l+l-L}$ 因子都无所谓；如果是数值 m_{s1} 与数值 $m_{s2}=(0-M_L-m_{s1})$ 的一对儿没有交换，则此事必发生在 $S=1$ 的条件之下，于是有无因子 $(-1)^{s_1+s_2-S}\equiv(-1)^{1-S}$ 也无所谓。所以，上述两种情况是可以作统一处理的。

比如，在方程(3.63)中，当取 $M_L=0$ 时，将得到如下一项：

$$C(1100;00)\sum_{m_{s1}=-1/2}^{1/2}C\left(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}m_{s1},-m_{s1};10\right)$$

$$\times\sum_{m_{l1}=-1}^{1}C(11m_{l1},-m_{l1};10)\varphi_{21m_{l1}m_{s1}}(\vec{r}_1)\varphi_{21(-m_{l1})(-m_{s1})}(\vec{r}_2) \tag{3.64}$$

在上式中，比如，当又取 $m_{s1}=1/2$，$m_{l1}=1$ 时，将最终剥出一项：

$$C(1100;00)C\left(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\frac{-1}{2};10\right)C(111,-1;10)\varphi_{211\frac{1}{2}}(\vec{r}_1)\varphi_{21(-1)\frac{-1}{2}}(\vec{r}_2) \tag{3.65}$$

但是，当在表达式(3.64)求和中取到 $m_{s1}=-1/2$，$m_{l1}=-1$ 时，又将剥出一项：

$$C(1100;00)C\left(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{-1}{2},\frac{1}{2};10\right)C(11(-1),1;10)\varphi_{21(-1)\frac{-1}{2}}(\vec{r}_1)\varphi_{211\frac{1}{2}}(\vec{r}_2)$$

$$=C(1100;00)C\left(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2},\frac{-1}{2};10\right)C(111,-1;10)(-1)\varphi_{21(-1)\frac{-1}{2}}(\vec{r}_1)\varphi_{211\frac{1}{2}}(\vec{r}_2) \tag{3.66}$$

上面结果的得来是因为由方程(3.53)和(3.54)可知，

$$C(s_2s_1m_{s2}m_{s1};SM_S)=(-1)^{s_1+s_2-S}C(s_1s_2m_{s1}m_{s2};SM_S)$$
$$=(-1)^{1-S}C(s_1s_2m_{s1}m_{s2};SM_S)$$
$$C(l_2l_1m_{l2}m_{l1};LM_L)=(-1)^{l_1+l_2-L}C(l_1l_2m_{l1}m_{l2};LM_L)$$

于是，式(3.65)与式(3.66)两项之和为

$$C(1100;00)C\left(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{-1}{2},\frac{1}{2};10\right)C(11(-1),1;10)$$

$$\times\left[\varphi_{211\frac{1}{2}}(\vec{r}_1)\varphi_{21(-1)\frac{-1}{2}}(\vec{r}_2)-\varphi_{21(-1)\frac{-1}{2}}(\vec{r}_1)\varphi_{211\frac{1}{2}}(\vec{r}_2)\right] \tag{3.67}$$

再者，在方程(3.63)中，当取 $M_L=1$ 时，将得到如下一项：

$$C(111,-1;00)C\left(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{-1}{2},\frac{-1}{2};1(-1)\right)$$

$$\times\sum_{m_{l1}=0}^{1}C(11m_{l1},1-m_{l1};11)\varphi_{21m_{l1}\frac{-1}{2}}(\vec{r}_1)\varphi_{21(1-m_{l1})\frac{-1}{2}}(\vec{r}_2) \tag{3.68}$$

注意，在表达式(3.68)中，分别取消了 $m_{s1}=\dfrac{1}{2}$（否则导致 $m_{s2}=(0-M_L-m_{s1})=-3/2$）和 $m_{l1}=-1$（否则导致 $m_{l2}=(M_L-m_{l1})=2$，而 $l_2=l_1=1$）。请读者注意，方程(3.46)三重求和中每一个的本来含义都只是给出了取值的范围，并不意味着在什么条件下这些值都能取到，所以作者总用“合理”二字提示这一点。为使读者熟悉此事，不妨再举一例，$2p^{2\,1}D_{20}$：

在此例中，$n_1=n_2=2, l_1=l_2=1, J=2, M=0, L=2, S=0$。若只看 $L=2, S=0$，则 M_L 和 M_S 的取值范围分别为$(M_L=2,1,0,-1,-2)$，$M_S=0$；但是，由于 $M=M_L+M_S=0$ 的限制，$M_L=0$ 就成了 M_L 唯一“合理”的取值。

现在，回到式(3.68)的求和展开：

$$C(111,-1;00)C\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{-1}{2},\frac{-1}{2};1(-1)\right)$$
$$\times\left[C(110,1;11)\varphi_{210\frac{-1}{2}}(\vec{r}_1)\varphi_{211\frac{-1}{2}}(\vec{r}_2)+C(111,0;11)\varphi_{211\frac{-1}{2}}(\vec{r}_1)\varphi_{210\frac{-1}{2}}(\vec{r}_2)\right]$$

类似于式(3.65)和式(3.66)，将这两项分别写出

$$C(111,-1;00)C\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{-1}{2},\frac{-1}{2};1(-1)\right)C(110,1;11)\varphi_{210\frac{-1}{2}}(\vec{r}_1)\varphi_{211\frac{-1}{2}}(\vec{r}_2) \tag{3.69}$$

$$C(111,-1;00)C\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{-1}{2},\frac{-1}{2};1(-1)\right)C(111,0;11)\varphi_{211\frac{-1}{2}}(\vec{r}_1)\varphi_{210\frac{-1}{2}}(\vec{r}_2) \tag{3.70}$$

请读者注意，式(3.69)和式(3.70)之间的关系正属于我们在式(3.63)和式(3.64)之间所论述的第二种情况中的第二款。所以，可用得到式(3.67)的同样道理得到式(3.69)与式(3.70)两项之和为

$$C(111,-1;00)C\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{-1}{2},\frac{-1}{2};1(-1)\right)C(110,1;11)$$
$$\times\left[\varphi_{210\frac{-1}{2}}(\vec{r}_1)\varphi_{211\frac{-1}{2}}(\vec{r}_2)-\varphi_{211\frac{-1}{2}}(\vec{r}_1)\varphi_{210\frac{-1}{2}}(\vec{r}_2)\right] \tag{3.71}$$

至此，尚未验证我们在式(3.63)和式(3.64)之间所论述的第二种情况中的第一款。我们提请读者以 $2p^{2\,1}S_0$ 态为例看看我们在那里所说的话是否对。在组态 $2p^2$ 之下的其余各种情况，都一并留给读者自己去做吧。我们相信，不管在哪种情况下，式(3.67)都可用以代表一般性的结论。

总结上述全部内容，我们得到如下一般性的结论：对于同科两电子而言，在进行 LS 耦合操作时，由于在每一组可能的 C-G 系数旗下均按照(1.54)模式自动地实现了电子旋轨函数量子状态的交换，所以，当 $L+S$ 为偶数时，所得到的波函数已经是耦合并反对称化的了。因此，在此结果上如果再刻意地按照(1.40)模式去做电子坐标的交换反对称化，则该操作就是一个对于其等价操作的重复，这就难怪需将方程(3.48)中的“归一化”因子换成 2^{-1} 了。

上述逻辑，当然可以移植于 jj 耦合。如果读者有志于原子核物理的研究，作者相信，他自己会导出相应结论的。

做到这里，我们终于可以把作为本节引言的问题提出来了：

既然对于同科两电子而言，可以在电子坐标的基本排列之下只进行电子间的角动量耦合操作，就可一举构造出层内耦合的交换反对称化波函数，那么，对于三个（注意，二体物理当然是多体物理的基础，三体物理在多体物理中也有某些特别的意义）乃至更多的同科电子而言，是否也可以“只进行电子间的角动量耦合操作，一举构造出层内耦合的交换反对称化波函数”呢？如果回答是肯定的，那么，操作将如何进行呢？

从方法论的角度看问题，下面的讨论即将进入 Racah 代数的核心领域：母分（系数）方法（the method of fractional parentage）。提请读者不但要记住方法中的各个步骤，更要仔细品味当年涌动在方法创造者头脑中却迄今不灭的意识流，自觉地改造自我的思维结构。

我们面临的任务是：要构造出在同一支壳层之内的三电子 LS 耦合交换反对称波函数。在该波函数内，三个电子的坐标排列为基本排列，交换反对称化也是在角动量耦合操作中依（1.54）模式自动实现的。

我们将该波函数记为 $|l^3\alpha LS\rangle$，或明确记为 $|l(\vec{r}_1)l(\vec{r}_2)l(\vec{r}_3)\alpha LS\rangle$。注意，这里我们对状态的描写与在两电子的情况下对状态的描写有两处不同：一是特别地增加了一个量子数 α。我们在对波函数（3.1）的解释中曾经介绍说，“量子数 α_j 用以区别在一个支壳层内可能出现的相同的 L_jS_j 耦合项”。这种情况，对于两电子耦合而言，是不可能出现的；然而，对于三电子耦合而言，从 d^3 开始，将频繁地出现这种情况。二是从此以后我们对于各支层内的角动量耦合就做到各自 L、S 为止，不再做将它们耦合在一起形成 $|JM\rangle$ 这最后一步了。这样做，一方面与波函数（3.1）的定义一致；另一方面，以后的理论演绎也的确不再需要在每个层内都做最后一步耦合了。

下面，请读者跟我们一起共同审视一下构造 $|l^3\alpha LS\rangle$ 所面临的任务是什么：首先，第一个任务，同两电子的情形一样，就是要回答什么样的 LS 耦合项 ${}^{2S+1}L$ 才是泡利原理所容许的？怎么去得知“什么样的 LS 耦合项 ${}^{2S+1}L$ 才是泡利原理所容许的”？实际上，与第一个任务紧密相关的第二个任务，就是要回答如何使耦合的三电子波函数在三个电子之间的交换下实现反对称化？

为了破解上述难题，还是得沿用我们一直使用的老逻辑，清点一下我们手中已经掌握了什么东西：我们已经握有同科两电子 LS 耦合交换反对称化的全盘武器，我们洞察了交换反对称化其实是怎么实现的：不但确切地知道泡利原理所容许的 LS 耦合项 ${}^{2S+1}L$（$L+S$ 为偶数），同样也确切地知道泡利原理所不容许的 LS 耦合项 ${}^{2S+1}L$（$L+S$ 为奇数。不要形而上学地认为那是一条可以弃如敝屣的信息，

说不定在什么地方它将发挥奇效!)。

依此逻辑，我们当然要从已知的两电子 LS 耦合交换反对称化波函数（$|l^2\,\overline{L}\overline{S}\rangle$，$\overline{L}+\overline{S}=\text{even}$，这两电子坐标序号分别为 $\vec{r}_1$，$\vec{r}_2$）出发，再加上一个电子 l（该电子坐标序号为 $\vec{r}_3$），去构造 $|\,l^3\alpha LS\rangle$：

$$|\,l^3\alpha LS\rangle=\sum_{\overline{L}\,\overline{S}(\overline{L}+\overline{S}=\text{even})}\left\langle(l^2\,\overline{L}\,\overline{S},l)LS\mid l^3\alpha LS\right\rangle|\,(l^2\,\overline{L}\,\overline{S},l)LS\rangle \tag{3.72}$$

为简洁但却内涵丰富计，将此间最重要的系数 $\left\langle(l^2\,\overline{L}\,\overline{S},l)LS\mid l^3\alpha LS\right\rangle$ 重新记为

$$(l^2\,\overline{L}\,\overline{S}\mid\}l^3\alpha LS)\equiv\left\langle(l^2\,\overline{L}\,\overline{S},l)LS\mid l^3\alpha LS\right\rangle$$

于是，

$$|\,l^3\alpha LS\rangle=\sum_{\overline{L}\,\overline{S}(\overline{L}+\overline{S}=\text{even})}(l^2\,\overline{L}\,\overline{S}\mid\}l^3\alpha LS)\,|\,(l^2\,\overline{L}\,\overline{S},l)LS\rangle \tag{3.73}$$

在方程(3.73)中，每一项都清楚地标明了到底是哪个两电子波函数 $|\,l^2\,\overline{L}\overline{S}\rangle$ 对三电子波函数 $|\,l^3\alpha LS\rangle$ 做出了贡献。形象地说，就是：谁是新生儿 $|\,l^3\alpha LS\rangle$ 的母亲？蹩脚的是，它竟然可能有多个母亲(也许是养母、继母或干妈吧)。所以，称 $(l^2\,\overline{L}\overline{S}\mid\}l^3\alpha LS)$ 们为母分系数(coefficients of fractional parentage，CFP)。

至此，我们虽然还没能回答上面所列问题中的任何一个，但却依稀看到了路在何方：我们需要一个方程组，该方程组中的未知数们是 CFP(因为 CFP 一般是多个，所以应是一个方程组)。注意到：①在每个 CFP 中都共同地内含着我们正要探知的三电子耦合项(LS)的信息，所以，一旦由这个方程组解得了 CFP，就有望回答我们提出的第一个问题(在一个个可能的 ^{2S+1}L 中，究竟有哪些为泡利原理所容许。至于问到如何首先完整地得到所有可能的 ^{2S+1}L，那很容易：从已知的两电子 $\overline{L}\,\overline{S}$ 耦合项出发，再矢量地耦合进一个 l 即得。如此说来，就需要对全部 ^{2S+1}L 中的每一个都得运用方程(3.73)做一次吗？那多麻烦呀！回答是：正是如此。事情本身的复杂性决定了做它的“麻烦”；理论的能耐也只能做到逻辑的澄明性与运行的可操作性二者兼得)。②在方程(3.73)的基矢量 $|\,(l^2\,\overline{L}\,\overline{S},l)LS\rangle$ 中，对于坐标序号为 $\vec{r}_1$ 和 $\vec{r}_2$ 的两电子交换已经是反对称化的了($\overline{L}+\overline{S}=\text{even}$)；现在面临的任务是，要使 $|l^3\alpha LS\rangle$ 对于三电子间所有的交换实现反对称化。有了上述基础，完成这个任务很简单：只需使 $|l^3\alpha LS\rangle$ 对于坐标序号为 $\vec{r}_2$ 和 $\vec{r}_3$ 两电子间的交换也实现反对称化即可(原因很简单，请读者自己想想为什么)。这样，就必然提出将基矢量 $|\,(l^2\,\overline{L}\,\overline{S},l)LS\rangle$ 按照另一套基矢量的完全(包括 $L'+S'=\text{odd}$)集 $\{|\,(l,l^2L'S')LS\rangle\}$ 展开的任务(其中，第一个 l 的电子坐标序号为 $\vec{r}_1$，l^2 中的两电子坐标序号依次为 $\vec{r}_2$ 和 $\vec{r}_3$)。如此展开后的方程(3.73)成为

$$|\, l^3\alpha LS\rangle = \sum_{\overline{L}\,\overline{S}(\overline{L}+\overline{S}=\mathrm{even})} (l^2\,\overline{L}\,\overline{S}\,|\}l^3\alpha LS)\,|\,(l^2\,\overline{L}\,\overline{S},l)LS\rangle$$

$$= \sum_{\overline{L}\,\overline{S}(\overline{L}+\overline{S}=\mathrm{even})} (l^2\,\overline{L}\,\overline{S}\,|\}l^3\alpha LS)\sum_{L'S'}|\,(l,l^2L'S')LS\rangle\langle(l,l^2L'S')LS\,|\,(l^2\,\overline{L}\,\overline{S},l)LS\rangle$$

（其中，$\sum_{L'S'}|\,(l,l^2L'S')LS\rangle\langle(l,l^2L'S')LS\,| = I$ 为单位算符）

$$\equiv \sum_{\overline{L}\,\overline{S}(\overline{L}+\overline{S}=\mathrm{even})} (l^2\,\overline{L}\,\overline{S}\,|\}l^3\alpha LS)\sum_{L'S'}\langle(l,l^2L'S')LS\,|\,(l^2\,\overline{L}\,\overline{S},l)LS\rangle\,|\,(l,l^2L'S')LS\rangle$$

将上面两个有限项求和的次序对换（合法操作），继续得

$$= \sum_{L'S'}\Big(\sum_{\overline{L}\,\overline{S}(\overline{L}+\overline{S}=\mathrm{even})}\langle(l,l^2L'S')LS\,|\,(l^2\,\overline{L}\,\overline{S},l)LS\rangle(l^2\,\overline{L}\,\overline{S}\,|\}l^3\alpha LS)\Big)|\,(l,l^2L'S')LS\rangle \tag{3.74}$$

为使 $|\,(l,l^2L'S')LS\rangle$ 关于两电子坐标 $\vec{r}_2$ 和 $\vec{r}_3$ 交换反对称，应该保证每当 $L'+S'=\mathrm{odd}$ 时，

$$\sum_{\overline{L}\,\overline{S}(\overline{L}+\overline{S}=\mathrm{even})}\langle(l,l^2L'S')LS\,|\,(l^2\,\overline{L}\,\overline{S},l)LS\rangle(l^2\,\overline{L}\,\overline{S}\,|\}l^3\alpha LS) = 0 \tag{3.75}$$

式(3.75)当然代表一个方程组，因为每有一对 $L'S'(L'+S'=\mathrm{odd})$，就有一个形同而数不同的方程(3.75)与之对应。

在(3.75)中，未知数正是 $(l^2\,\overline{L}\,\overline{S}\,|\}l^3\alpha LS)$，已知数应为 $\langle(l,l^2L'S')LS\,|\,(l^2\,\overline{L}\,\overline{S},l)LS\rangle$（因为，如前所述，其中的一切尽在掌握之中。可能有人会说，“尽管如此，我还是不知道这个矩阵元等于什么，也不知道应该怎么算它”。幸运的是，Racah 已经给出了这个矩阵元的算法。其实，即使前人没有算过，那我们自己就去算罢了。无论如何，此刻，我们只要看准这些矩阵元都是“已知的”就足够了。待到我们把总体的计算框架搭牢之后，回过头再来讨论这些矩阵元的算法问题）。

经过上述分析之后，我们的眼前豁然开朗了。原来式(3.75)是又一个早已熟知的久期方程组：方程的个数等于 ${}^{2S'+1}L'(L'+S'=\mathrm{odd})$ 项的项数；自然也等于 ${}^{2\overline{S}+1}\overline{L}(\overline{L}+\overline{S}=\mathrm{even})$ 项的项数；即等于未知数 $\mathrm{CFP}\equiv(l^2\overline{L}\,\overline{S}\,|\}l^3\alpha LS)$ 的个数。若设项数为 m_T，则 m_T 个方程只能给出 (m_T-1) 个定解条件（由于方程的齐次性），剩下的那个定解条件正好由归一化要求补足。

现在，到了整个算法的最后关头：如果三电子耦合项 ${}^{2S+1}L$ 能为泡利原理所容许，那么，久期方程组(3.75)肯定有解 $\{(l^2\overline{L}\overline{S}\,|\}l^3\alpha LS)_k\,|\,k=1,2,\cdots,m_T\}$，从而不但获知了为泡利原理所容许三电子耦合项 ${}^{2S+1}L$（在组态 l^3 中，三电子坐标排列为基本排列 $l(\vec{r}_1)l(\vec{r}_2)l(\vec{r}_3)$），而且一并获知了它的母分系数（或曰亲态比系数）各

是多少(注意,这里的逻辑是:能否“为泡利原理所容许”,无非是指波函数对于三个电子间坐标交换的反对称化能否在角动量耦合过程中自动完成。既然波函数对$\vec{r}_1$和$\vec{r}_2$间的交换已经反对称化了,对$\vec{r}_2$和$\vec{r}_3$间的交换也通过排除$^{2S'+1}L'(L'+S'=\text{odd})$项实现反对称化了,因此已经可以断言,波函数对$\vec{r}_1$、$\vec{r}_2$、$\vec{r}_3$所有可能的交换都在角动量耦合过程中反对称化了。于是,现在唯一剩下的判断只是:完全反对称化的角动量耦合所得到的耦合项^{2S+1}L断然不会是任意的(试想,同科两电子角动量耦合时,由于反对称化的要求,还对合成角动量量子数的数值施加了限制),而是有条件的。这个条件正是方程组(3.75)应该有解);反之,如果久期方程组(3.75)无解,就说明那个拿来试探的三电子耦合项^{2S+1}L不为泡利原理所容许。这样,已经看得清清楚楚:我们在前面所提出的两个任务其实是同一件事的两个说法(对于同科两电子和同科三电子的情形都是如此)。

将所有经一般的矢量耦合法则得到的三电子耦合项一一试过之后,此间的工作才算完成。当然,上述方法是具有普遍意义的做法;在某些特殊情况下(特别是当 CFP 只有一个时),处理的方法将大为简化。

此刻,建议读者闭眼静思一下整个方法的套路,特别是贯穿其中的逻辑脉络。以(方)法为镜,可以拓思想;只有在穷追前人成就后面的跋涉脚步的过程中,我们的思维结构才有望逐渐地得到改造。我一向认为,教育的首要目标,是把受教育者的思维结构塑造成创造型的结构,而不是简单地只把一些死板的结论和丧失了内气通连的手续填鸭给学生。依我看来,这种思维结构可以用提出和回答如下问题来描写:工作的目标是什么;那个目标的深层内涵是什么;该内涵的规定性所提出的待解问题是什么;手中已经握有的成果和工具有什么;由此达彼(从已有成果到待解问题)的路径在哪里;路径中哪段路已经开辟,哪段路尚待开辟,怎么开辟;方程(回答物理问题往往归结为对相应方程的求解)的性质是什么(是否可解:前人解过没有？若没有,有没有可能找出新法得解?),已知数为何(包括前人尚未算过但却肯定可算的),未知数为何,定解条件够不够(若不够,到哪里去找足够的定解条件);得解后相应的物理解释是什么;该解成立的前提条件及适用范围是什么;从解的性质中是否可以逆向推断当时设定的前提条件和适用范围还可加以拓宽等。上面所列举的,恐怕是在创造型的思维结构中最起码的内容(尚未评判所设定的“工作目标”本身有无价值,有多大价值)。试问,这些能力有可能是天生的吗？不在学习实践中经受锻炼和取得经验,还有什么其他方法去获取这些能力呢？在功能日益强大的电脑及其层出不穷的商用软件大行其道的今天,我们不遗余力地强调这个方法论,具有非常现实的意义。时代正召唤着今天的科学青年,要向后世提供更多、更新、更美、更具想象力、更富创意的思想产品。试想,如果他们普遍地误以为当今已经不再需要去做那些繁琐的工作,也无意了解产品背面铭刻着的“创造”二字怎么写,把这一切都丢给电脑及其商用软件,只知用现成的(不

是不赞成用,而是极力主张用现成的,只要现成的东西永远够用;但不幸的是,这种工作还有多大干头呢?),那么谁来干新的呢?就算你想干新的,知不知道你仍站在地上,而没站在前人的肩头上,那颗果子能够得着吗?

现在,言归正传,让我们回过头来处理已被我们当成“已知的”矩阵元

$$\langle (l, l^2 L'S')LS | (l^2\overline{L}\overline{S}, l)LS \rangle$$

不过,由于处理它要涉及以后经常用到的、内涵更为广泛的一大类题目:三个角动量的再耦合,所以下面特设一个分节 022-3,来单独处理这类问题。

022-3 三个角动量的再耦合

我们已经在方程(3.52)中领教过,即使对于两个角动量的耦合而言,耦合次序的不同也要引起相因子的改变:

$$|j_2 j_1 jm\rangle = (-1)^{j_1+j_2-j} |j_1 j_2 jm\rangle$$

现在,我们要讨论三个角动量(不论它们本身是基元的还是耦合而成的)的耦合问题,这里所涉及的问题就更复杂了。在所有可能遇到的问题中,迎头第一个问题就是:

$$\langle [j_1, (j_2 j_3)J']JM | [(j_1 j_2)\overline{J}, j_3]JM \rangle = ?$$

该矩阵元中的左右矢,无非都是先有两个角动量耦合起来,然后合成角动量与另一个角动量再耦合。类似的事情,在前面的讨论中,我们并不是没有遇到过。所以,我们判定,用已有的知识,这个矩阵元肯定是可以算出来的,只不过计算起来要很麻烦罢了。

先来处理矩阵元中左矢量的共轭矢量:由方程(3.45)可知,

$$\begin{aligned}
&|[j_1, (j_2 j_3)J']JM\rangle \\
&= (-1)^{j_1-J'+M}[J]^{\frac{1}{2}} \sum_{m_1} \begin{pmatrix} j_1 & J' & J \\ m_1 & M-m_1 & -M \end{pmatrix} |j_1 m_1\rangle \; |(j_2 j_3)J' M-m_1\rangle \\
&= (-1)^{j_1-J'+M}[J]^{\frac{1}{2}} \sum_{m_1} \begin{pmatrix} j_1 & J' & J \\ m_1 & M-m_1 & -M \end{pmatrix} |j_1 m_1\rangle (-1)^{j_2-j_3+(M-m_1)} [J']^{\frac{1}{2}} \\
&\quad \times \sum_{m_2} \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & J' \\ m_2 & M-m_1-m_2 & -(M-m_1) \end{pmatrix} |j_2 m_2\rangle \; |j_3 M-m_1-m_2\rangle \\
&= [J]^{\frac{1}{2}} [J']^{\frac{1}{2}} \sum_{m_1} (-1)^{j_1-J'+M+j_2-j_3+(M-m_1)} \begin{pmatrix} j_1 & J' & J \\ m_1 & M-m_1 & -M \end{pmatrix} \\
&\quad \times \sum_{m_2} \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & J' \\ m_2 & M-m_1-m_2 & -(M-m_1) \end{pmatrix} |j_1 m_1\rangle \, |j_2 m_2\rangle \, |j_3 M-m_1-m_2\rangle
\end{aligned} \tag{3.76}$$

同理，

$$
\begin{aligned}
&|[(j_1j_2)\overline{J},j_3]JM\rangle \\
&=[J]^{\frac{1}{2}}[\overline{J}]^{\frac{1}{2}}\sum_{m_3'}(-1)^{\overline{J}-j_3+M+j_1-j_2+(M-m_3')}\begin{pmatrix}\overline{J} & j_3 & J\\ M-m'_3 & m'_3 & -M\end{pmatrix}\\
&\quad\times\sum_{m_2'}\begin{pmatrix}j_1 & j_2 & \overline{J}\\ M-m_2'-m_3' & m_2' & -(M-m_3')\end{pmatrix}\quad|j_1M-m_2'-m_3'\rangle|j_2m_2'\rangle|j_3m_3'\rangle
\end{aligned}
\tag{3.77}
$$

下面的任务，就是以(3.76)的共轭矢量为左矢，以(3.77)为右矢计算矩阵元(注意，在方程(3.76)和(3.77)中，除了三个基元态矢量之外，其余的，包括相因子和 3-j 符号等均为实数)。

首先注意到，由

$$\langle j_1m_1\mid j_1M-m'_2-m'_3\rangle=\delta_{m_1,M-m_2'-m_3'}$$

$$\langle j_2m_2|j_2m_2'\rangle=\delta_{m_2m_2'}$$

和

$$\langle j_3M-m_1-m_2|j_3m_3'\rangle=\delta_{M-m_1-m_2,m_3'}$$

可知，应有限定条件：

$$m_2'=m_2\text{和 }m_3'=M-m_1-m_2$$

于是，在矩阵元的计算结果中就不会再出现 m_2'，m_3'以及对它们的求和。为使读者看清这一演变的阶段性结果，我们将计算到目前的矩阵元写出：

$$
\begin{aligned}
&\langle[j_1,(j_2,j_3)J']JM|[(j_1j_2)\overline{J},j_3]JM\rangle\\
&=[J]^{\frac{1}{2}}[J']^{\frac{1}{2}}\sum_{m_1}(-1)^{j_1-J'+M+j_2-j_3+(M-m_1)}\begin{pmatrix}j_1 & J' & J\\ m_1 & M-m_1 & -M\end{pmatrix}\\
&\quad\times\sum_{m_2}\begin{pmatrix}j_2 & j_3 & J'\\ m_2 & M-m_1-m_2 & -(M-m_1)\end{pmatrix}\\
&\quad\times[J]^{\frac{1}{2}}[\overline{J}]^{\frac{1}{2}}(-1)^{\overline{J}-j_3+M+j_1-j_2+(m_1+m_2)}\begin{pmatrix}\overline{J} & j_3 & J\\ m_1+m_2 & M-m_1-m_2 & -M\end{pmatrix}\\
&\quad\times\begin{pmatrix}j_1 & j_2 & \overline{J}\\ m_1 & m_2 & -(m_1+m_2)\end{pmatrix}
\end{aligned}
\tag{3.78}
$$

又由 3-j 符号的列交换性质：

$$\begin{pmatrix}j_i & j_k & j_n\\ m_i & m_k & m_n\end{pmatrix}=\varepsilon\begin{pmatrix}j_1 & j_2 & j_3\\ m_1 & m_2 & m_3\end{pmatrix}$$

其中,若(ikn)是(123)经奇次列对换形成的,则 $\varepsilon=(-1)^{j_1+j_2+j_3}$;若$(ikn)$是(123)经偶次列对换形成的,则 $\varepsilon=1$(注意,$j_1+j_2+j_3$ 为正整数)。

可知,方程(3.78)将演变成

$$\begin{aligned}
&\langle[j_1,(j_2j_3)J']JM|[(j_1j_2)\overline{J},j_3]JM\rangle \\
&=[J][J',\overline{J}]^{\frac{1}{2}}\sum_{m_1m_2}(-1)^{j_1-J'+M+j_2-j_3+(M-m_1)}\begin{pmatrix}J' & j_1 & J\\ M-m_1 & m_1 & -M\end{pmatrix}(-1)^{J'+j_1+J}\\
&\quad\times(-1)^{j_2+j_3+J'}\begin{pmatrix}J' & j_3 & j_2\\ -(M-m_1) & M-m_1-m_2 & m_2\end{pmatrix}\\
&\quad\times(-1)^{\overline{J}-j_3+M+j_1-j_2+(m_1+m_2)}\begin{pmatrix}\overline{J} & j_3 & J\\ m_1+m_2 & M-m_1-m_2 & -M\end{pmatrix}\\
&\quad\times\begin{pmatrix}\overline{J} & j_1 & j_2\\ -(m_1+m_2) & m_1 & m_2\end{pmatrix}
\end{aligned}\tag{3.79}$$

又由 3-j 符号的下行反号性质:

$$\begin{pmatrix}j_1 & j_2 & j_3\\ -m_1 & -m_2 & -m_3\end{pmatrix}=(-1)^{j_1+j_2+j_3}\begin{pmatrix}j_1 & j_2 & j_3\\ m_1 & m_2 & m_3\end{pmatrix}$$

又注意到$(-1)^{2(j_2+j_3+J')}=1$,因为 j_2+j_3+J'为正整数。

可知,方程(3.79)将演变成

$$\begin{aligned}
&\langle[j_1,(j_2j_3)J']JM|[(j_1j_2)\overline{J},j_3]JM\rangle \\
&=[J',\overline{J}]^{\frac{1}{2}}[J]\sum_{m_1m_2}(-1)^{j_1-J'+M+j_2-j_3+(M-m_1)}(-1)^{J'+j_1+J}(-1)^{\overline{J}-j_3+M+j_1-j_2+(m_1+m_2)}\\
&\quad\times\begin{pmatrix}J' & j_1 & J\\ M-m_1 & m_1 & -M\end{pmatrix}\begin{pmatrix}J' & j_3 & j_2\\ M-m_1 & -M+m_1+m_2 & -m_2\end{pmatrix}\\
&\quad\times\begin{pmatrix}\overline{J} & j_1 & j_2\\ -(m_1+m_2) & m_1 & m_2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\overline{J} & j_3 & J\\ m_1+m_2 & M-m_1-m_2 & -M\end{pmatrix}
\end{aligned}\tag{3.80}$$

下面,引入 3n-j 符号中 $n=2$ 的 6-j 符号(Racah 代数中最有用的),其定义为

$$\begin{aligned}
\begin{Bmatrix}j_1 & j_2 & j_3\\ l_1 & l_2 & l_3\end{Bmatrix}&=[j_3]\sum_{\substack{m_1m_2\\ n_1n_2n_3}}(-1)^{l_1+l_2+l_3+n_1+n_2+n_3}\begin{pmatrix}j_1 & j_2 & j_3\\ m_1 & m_2 & m_3\end{pmatrix}\begin{pmatrix}j_1 & l_2 & l_3\\ m_1 & n_2 & -n_3\end{pmatrix}\\
&\quad\times\begin{pmatrix}l_1 & j_2 & l_3\\ -n_1 & m_2 & n_3\end{pmatrix}\begin{pmatrix}l_1 & l_2 & j_3\\ n_1 & -n_2 & m_3\end{pmatrix}
\end{aligned}\tag{3.81}$$

首先注意到，可以认为，方程(3.81)中的 n_1, n_2, n_3 都是"哑标"，本来是不该出现在(3.81)的求和中的。一是因为有两个线性独立的限制条件：$n_1 = n_3 + m_2, n_2 = n_3 - m_1$，就像 m_3 不该出现在式(3.81)的求和中一样(因为 $m_1 + m_2 + m_3 = 0$)；二是因为剩下的对于 n_3 的限制则来自于问题本身的已知条件：M 是确定的(注意，这里并无意也无须认定 n_3 就是 M，而只是在算计定解条件是否足够：如果把 j_1, j_2, j_3 看成本题中的三个基元角动量量子数，那么在它们所对应的磁量子数 m_1, m_2, m_3 中只有两个是可以独立取值的，比如，选了 m_1, m_2，那么，剩下的 l_1, l_2, l_3 就只能代表本题中的耦合角动量量子数 $\overline{J}, J', J$。于是，n_1, n_2, n_3 就也许并非一一对应的是它们的磁量子数。若假设 n_1, n_2 受到上述两个线性独立条件的限制，则限制 n_3 的最后一个条件就来自 J 所对应的磁量子数 M。综合起来，在本题中，真正的独立变量只有 m_1, m_2 两个)。可见，在许多文献对于类似求和的表达式中，都包含了若干哑标(反正这样做也不违规，正如我们在022-2节中谈到关于在求和中取值的"合理"性时已经说过的，读者可以自行去鉴别)。但是，我们得到(3.80)的做法不一样，在推导中只保留了对真正独立变量的处理。

又注意到，方程(3.80)的 4 个 3-j 符号中的元素排列秩序已经与式(3.81)的定义秩序完全一致，剩下的工作，只需在式(3.80)的相因子中离析出式(3.81)所要求的。

先来整理方程(3.80)中相因子的幂次：

$$j_1 - J' + M + j_2 - j_3 + M - m_1 + J' + j_1 + J + \overline{J} - j_3 + M + j_1 - j_2 + m_1 + m_2$$
$$= 3j_1 - 2j_3 + \overline{J} + J + 3M + m_2 \tag{3.82}$$

在式(3.80)中，处于式(3.81)对应元素位置的元素如下：

$$l_1 \to \overline{J}, l_2 \to j_3, l_3 \to j_2; n_1 \to m_1 + m_2, n_2 \to -M + m_1 + m_2, n_3 \to m_2$$

所以，对应于式(3.81)中的 6 项和 $l_1 + l_2 + l_3 + n_1 + n_2 + n_3$，在式(3.80)中，应有

$$\overline{J} + j_3 + j_2 + m_1 + m_2 - M + m_1 + m_2 + m_2 = \overline{J} + j_3 + j_2 - M + 2m_1 + 3m_2 \tag{3.83}$$

在式(3.82)中，把式(3.83)离析出来，得

$$3j_1 - 2j_3 + \overline{J} + J + 3M + m_2$$
$$= (\overline{J} + j_3 + j_2 - M + 2m_1 + 3m_2) + (3j_1 - j_2 - 3j_3 + J + 4M - 2m_1 - 2m_2) \tag{3.84}$$

整理式(3.84)第二个括号中的表达式所对应的相因子 $(-1)^{3j_1 - j_2 - 3j_3 + J + 4M - 2m_1 - 2m_2}$：注意到：

$(-1)^{4M}=1,(-1)^{4m_1}=1,(-1)^{4m_2}=1$(因为 M,m_1,m_2 均只能为整数或半整数)；

$(-1)^{4j_2}=1,(-1)^{4j_3}=1$(因为 j_2,j_3 均只能为正整数或正半整数)。

所以，

$$\begin{aligned}
&(-1)^{3j_1-j_2-3j_3+J+4M-2m_1-2m_2}\\
=&(-1)^{3j_1-j_2-3j_3+J+4M-2m_1-2m_2}(-1)^{4(m_1+m_2+j_2+j_3)}\\
=&(-1)^{j_1+j_2+j_3+J}(-1)^{2(j_1+m_1)}(-1)^{2(j_2+m_2)}\\
=&(-1)^{j_1+j_2+j_3+J}
\end{aligned}\tag{3.85}$$

因为 j_1+m_1,j_2+m_2 均只能为正整数(当然，包括零)。

将式(3.84)、式(3.85)代入式(3.80)，得

$$\begin{aligned}
&\langle[j_1,(j_2j_3)J']JM|[(j_1j_2)\overline{J},j_3]JM\rangle\\
=&[J',\overline{J}]^{1/2}(-1)^{j_1+j_2+j_3+J}\begin{Bmatrix}J' & j_1 & J\\ \overline{J} & j_3 & j_2\end{Bmatrix}\\
=&(-1)^{j_1+j_2+j_3+J}[\overline{J},J']^{1/2}\begin{Bmatrix}\overline{J} & j_1 & j_2\\ J' & j_3 & J\end{Bmatrix}\\
=&(-1)^{j_1+j_2+j_3+J}[\overline{J},J']^{1/2}\begin{Bmatrix}j_1 & j_2 & \overline{J}\\ j_3 & J & J'\end{Bmatrix}
\end{aligned}\tag{3.86}$$

注意，这个结果与磁量子数 M 无关。这是该矩阵元计算结果中最重要的特点。至于说到结果与 m_1,m_2 等无关，那是理所当然的事儿，因为式(3.86)本身就是对它们求和的结果(就跟对连续变量积分一样。难道积分结果还能与积分变量有关吗?)。如果某计算结果不是这样，不是因为计算有误，就是因为他没有看到实际存在的关系(比如，j_1+m_1,j_2+m_2 均只能为正整数)。

方程(3.86)推导的后两步运用了 6-j 符号变换的两个恒等性质。6-j 符号变换的其他性质以及它的数值均可在第一章 008-1 节中提到过的文献[28]中查到。这里，我们只想给出 6-j 符号 $\begin{Bmatrix}j_1 & j_2 & j_3\\ l_1 & l_2 & l_3\end{Bmatrix}$ 的值不为零必须同时满足的 4 个三角形关系：$\delta(j_1j_2j_3),\delta(j_1l_2l_3),\delta(l_1j_2l_3),\delta(l_1l_2j_3)$。

当然，在三个角动量再耦合的范畴之内，仍涵盖着其他类型矩阵元的计算，我们在这里就不一一拿来处理了。支撑我们采取这种态度的根据：一是因为知悉了式(3.86)的推导之后，便不难对付其他类似的情形；二是因为逐个儿推导后的结果，如果有人只想死记，他转过身去也就忘了，没有什么意义，那就莫如用时再查来得痛快了。

有了方程(3.86)之后，先将矩阵元 $\langle(l,l^2L'S')LS|(l^2\overline{L}\overline{S},l)LS\rangle$ 分拆成各自独立的轨道角动量间的耦合及自旋角动量间的耦合之积，然后再将它分别用于各

因子矩阵元的计算，即可最终算出该矩阵元的值。

022-4　层内耦合并反对称化的多电子波函数

在解决了层内耦合并反对称化的三电子波函数的构造后，因而也就解决了层内解耦合剥离反对称化的课题之后，人们很自然地就要问：“那么，对于可能含有更多电子的支壳层而言，情形又会如何呢?”回答这个问题，就是本分节要完成的任务。

在 022-2 节中，我们从组态 l^2 的耦合反对称化波函数出发，用求解 CFP 的方法，构造成了组态 l^3 的耦合反对称化波函数。沿此思路走下去，自然有

$$| l^w\alpha LS\rangle = \sum_{\bar\alpha\bar L\bar S}(l^{w-1}\bar\alpha\bar L\bar S\ |\}l^w\alpha LS)\ |\ (l^{w-1}\bar\alpha\bar L\bar S,l)\alpha LS\rangle \tag{3.87}$$

其中，$|l^{w-1}\bar\alpha\bar L\bar S\rangle$们为耦合的且在电子坐标$\vec r_1,\vec r_2,\cdots,\vec r_{w-1}$排列交换操作下反对称化了的已知波函数；而$|l^w\alpha LS\rangle$则是耦合的且要求在电子坐标 $\vec r_1,\vec r_2,\cdots,\vec r_{w-1},\vec r_w$ 排列交换操作下反对称化的待求波函数；于是$|(l^{w-1}\bar\alpha\bar L\bar S,l)\alpha LS\rangle$就是在待求波函数$|l^w\alpha LS\rangle$中来自母态$|l^{w-1}\bar\alpha\bar L\bar S\rangle$的成分，而$(l^{w-1}\bar\alpha\bar L\bar S|\}l^w\alpha LS)$则用以表示各成分的未知的(相对)权重。

为了能够沿用与得到(3.75)同样的逻辑，必须将(3.87)中的$|(l^{w-1}\bar\alpha\bar L\bar S,l)\alpha LS\rangle$作进一步解耦展开：

$$|(l^{w-1}\bar\alpha\bar L\bar S,l)\alpha LS\rangle = \sum_{\tilde\alpha\tilde L\tilde S}(l^{w-2}\tilde\alpha\tilde L\tilde S|\}l^{w-1}\bar\alpha\bar L\bar S)|[(l^{w-2}\tilde\alpha\tilde L\tilde S,l)\bar\alpha\bar L\bar S,l]\alpha LS\rangle$$

于是，方程(3.87)演变成

$$\begin{aligned}| l^w\alpha LS\rangle &= \sum_{\bar\alpha\bar L\bar S}(l^{w-1}\bar\alpha\bar L\bar S\ |\}l^w\alpha LS)\ |\ (l^{w-1}\bar\alpha\bar L\bar S,l)\alpha LS\rangle \\ &= \sum_{\bar\alpha\bar L\bar S}\sum_{\tilde\alpha\tilde L\tilde S}(l^{w-2}\tilde\alpha\tilde L\tilde S\ |\}l^{w-1}\bar\alpha\bar L\bar S)(l^{w-1}\bar\alpha\bar L\bar S\ |\}l^w\alpha LS)\ |\ [(l^{w-2}\tilde\alpha\tilde L\tilde S,l)\bar\alpha\bar L\bar S,l]\alpha LS\rangle\end{aligned} \tag{3.88}$$

下面，针对式(3.88)中的$|[(l^{w-2}\tilde\alpha\tilde L\tilde S,l)\bar\alpha\bar L\bar S,l]\alpha LS\rangle$做我们在式(3.74)中做过的事情，即打开 $l^{w-2}\tilde\alpha\tilde L\tilde S$ 与l(电子坐标为$\vec r_{w-1}$)间的耦合所生成的$\bar\alpha\bar L\bar S$，着眼于在电子坐标 $\vec r_{w-1}$和 $\vec r_w$交换时波函数的反对称化(因为已知函数 $l^{w-1}\bar\alpha\bar L\bar S$ 已经在电子坐标$\vec r_1,\vec r_2,\cdots,\vec r_{w-1}$排列交换操作下反对称化了，所以只要波函数能在电子坐标 $\vec r_{w-1}$和 $\vec r_w$交换时也反对称化，那么它将在全部 w 个电子坐标所有可能的交换下实现反对称化)。再者，我们已经在 022-3 节中学会了对相应矩阵元的计算，用式(3.86)指导对轨道角动量和自旋角动量的分别处理，可以直接给出计算结果：

$$
\begin{aligned}
&|[(l^{w-2}\widetilde{\alpha}\widetilde{L}\widetilde{S},l)\overline{\alpha}\overline{L}\overline{S},l]\alpha LS\rangle \\
&=\sum_{L'S'}(-1)^{\widetilde{L}+l+l+L}[\overline{L},L']^{1/2}\begin{Bmatrix}\widetilde{L} & l & \overline{L}\\ l & L & L'\end{Bmatrix}(-1)^{\widetilde{S}+s+s+S}[\overline{S},S']^{1/2}\begin{Bmatrix}\widetilde{S} & s & \overline{S}\\ s & S & S'\end{Bmatrix} \\
&\quad\times|(l^{w-2}\widetilde{\alpha}\widetilde{L}\widetilde{S},l^2L'S')\alpha LS\rangle \\
&=\sum_{L'S'}(-1)^{\widetilde{L}+\widetilde{S}+L+S+1}[\overline{L},\overline{S};L',S']^{1/2}\begin{Bmatrix}\widetilde{L} & l & \overline{L}\\ l & L & L'\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}\widetilde{S} & s & \overline{S}\\ s & S & S'\end{Bmatrix} \\
&\quad|(l^{w-2}\widetilde{\alpha}\widetilde{L}\widetilde{S},l^2L'S')\alpha LS\rangle
\end{aligned}
\tag{3.89}
$$

将式(3.89)代入式(3.88)，且定义

$$
\begin{aligned}
&(l^{w-2}\widetilde{\alpha}\widetilde{L}\widetilde{S},l^2L'S'\,|\}l^w\alpha LS) \\
&\equiv(-1)^{\widetilde{L}+\widetilde{S}+L+S+1}\sum_{\overline{\alpha}\overline{L}\overline{S}}[\overline{L},\overline{S};L',S']^{1/2}\times\begin{Bmatrix}\widetilde{L} & l & \overline{L}\\ l & L & L'\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}\widetilde{S} & s & \overline{S}\\ s & S & S'\end{Bmatrix} \\
&\quad\times(l^{w-2}\widetilde{\alpha}\widetilde{L}\widetilde{S}\,|\}l^{w-1}\overline{\alpha}\overline{L}\overline{S})(l^{w-1}\overline{\alpha}\overline{L}\overline{S}\,|\}l^w\alpha LS)
\end{aligned}
\tag{3.90}
$$

则式(3.88)演变成

$$
|\,l^w\alpha LS\rangle=\sum_{\widetilde{\alpha}\widetilde{L}\widetilde{S}}\sum_{L'S'}(l^{w-2}\widetilde{\alpha}\widetilde{L}\widetilde{S},l^2L'S'\,|\}l^w\alpha LS)\,|\,(l^{w-2}\widetilde{\alpha}\widetilde{L}\widetilde{S},l^2L'S')\alpha LS\rangle
\tag{3.91}
$$

在式(3.90)中，CFP：$(l^{w-2}|\}l^{w-1})$们均为已知，未知的 CFP：$(l^{w-1}|\}l^w)$们仍可仿照式(3.75)同样的逻辑求得：每当 $L'+S'$ 为奇数时，则令表达式(3.90)为零；若所得方程组有解，就说明波函数(3.91)为电子排列交换反对称的，且 $\alpha({}^{2S+1}L)$ 为在组态 l^w 之内泡利原理所容许的 LS 耦合项；这时，那些非零的、$L'+S'$ 为偶数的 $(l^{w-2}\widetilde{\alpha}\widetilde{L}\widetilde{S},l^2L'S'|\}l^w\alpha LS)$ 们就被称为祖分系数(coefficients of fractional grand-parentage，CFGP)或祖态比系数，因为组态 l^{w-2} 的项 $\widetilde{\alpha}\widetilde{L}\widetilde{S}$ 显然是组态 l^w 的项 αLS 的祖母。

现在看来，我们在 022-2 节中的讨论可被看成是本分节所讨论的更一般情形中的一个特例而已。请读者自己整理一下这两个分节的内容，看看它们的联系与区别在哪里。建议读者以此为例，用心考察在物理学中经常用到的逻辑学：从特殊到一般，再由一般到特殊的循环往复、螺旋上升的认识论。

022-5　先辈数

在前面的讨论中，我们已经两次(在 015 节和 022-2 分节)遇到写在一些 LS 耦合项前面的量子数 α，并曾解释说："量子数 α_j 用以区别在一个支壳层内可能出现的相同的 L_jS_j 耦合项，我们将在讨论先辈数(seniority)时给出它们的定义和求法(当不可能出现该情况时，即可将 α_j 略去)"。在这里，我们来解决这个问题。

事实上，人们使用 α 所代表的不只是先辈数一类量子数，而是代表着为了区

别不同的能级可能需要的多个量子数的总和。除了先辈数之外，其他量子数的定义都需要群论，我们在这里就不加以讨论了。在本书中，仅讨论先辈数 v。

先给出先辈数 ν 的定义。为此，考察组态序列 $l^0, l^1, l^2, l^3, \cdots$（注意，从 $w=0$ 开始）：对于一个任何给定的 LS 耦合项 ^{2S+1}L（从 $L=0, S=0$ 开始考察）而言，看它什么时候作为泡利原理所容许的一项首次出现在组态 l^w 内，则定义先辈数 $v=w$。举例说，^1S 总是组态 l^0 的一个容许项，所以它的 $\nu=0$，若需要，就记在该项的左下角，写成 ^1_0S；$^2L(L=l)$ 是组态 l^1 的一个容许项，所以 $\nu=1$，可写成 $^2_1L(L=l)$；在组态 l^2 中，^1S 仍有先辈数 $\nu=0$，仍可写成 ^1_0S，而其他各容许项，诸如 ^3P，^1D，^3F 等均有 $\nu=w=2$，可分别写成 ^3_2P，^1_2D，^3_2F 等。

当依次逐渐走向 l 和 w 的高值时，从 d^3 开始，我们将愈来愈频繁地遭遇在同一组态中（或更准确地说，在同一支壳层内）含有两个或两个以上相同 LS 耦合项 ^{2S+1}L 的情况。

下面，我们先来考察在同一组态中只含两个相同的 LS 耦合项 ^{2S+1}L 的情况。在这种情况之下，对这两项而言，CFP 的值已经不足以由它们间的正交归一关系

$$\sum_{\overline{\alpha}\,\overline{L}\,\overline{S}} (l^w\alpha LS\{|\ l^{w-1}\overline{\alpha}\overline{L}\overline{S})(|\ l^{w-1}\overline{\alpha}\overline{L}\overline{S}\ |\}l^w\alpha' LS) = \delta_{\alpha\alpha'} \tag{3.92}$$

唯一确定，因为将可能有无穷多个不同的正交归一选择。为了消除这种不确定性，Racah 告诉我们，应该这样确定 CFP：假设在组态 l^w 中遇到了这种情况。对于这两项中的一项而言，令由恒等式(3.90)所定义的 CFGP $(l^{w-2}\tilde{\alpha}\tilde{L}\tilde{S}, l^2L'S'|\}l^w\alpha LS)$ 当 $L'=S'=0$ 时为零，即令

$$(l^{w-2}\tilde{\alpha}\tilde{L}\tilde{S}, l^2L'S'|\}l^w\alpha LS) \Rightarrow (l^{w-2}\tilde{\alpha}LS, l^{2\,1}S|\}l^w\alpha_2 LS)=0 \tag{3.93}$$

如此定义下的“新”项（必在 $l^0, l^1, l^2, l^3, \cdots$ 序列中由 l^w 首次给出，因为由组态 l^{w-2} 向组态 l^w 贡献的该 LS 耦合项为零）由先辈数 $v=w$ 约束；而另一项 $\alpha_1 LS$ 则由相应的 CFGP：

$$(l^{w-2}\tilde{\alpha}LS, l^{2\,1}S|\}l^w\alpha_1 LS)\neq 0 \tag{3.94}$$

约束。注意到，这里的 $\alpha_1 LS$ 中的先辈数与 $\tilde{\alpha}LS$ 中的先辈数相同，因此 $\alpha_1 LS$ 中的先辈数 $v=w-2$，或甚至更小（取决于该 LS 耦合项是否在 $l^0, l^1, l^2, l^3, \cdots$ 序列中比 l^{w-2} 更靠前的位置已经出现过）。

现在，在上面已得结论的基础上，来考察在同一组态中含有三个相同的 LS 耦合项 ^{2S+1}L 的情况。当我们走到组态 l^{w+2} 遇到这种情况时，Racah 告诉我们，应该这样确定 $\mathrm{CFP}(l^{w+1}|\}l^{w+2})$：在 $\alpha_a LS$，$\alpha_b LS$，$\alpha_c LS$ 中，（比如）令

$$(l^w\alpha_1 LS, l^{2\,1}S|\}l^{w+2}\alpha LS)\neq 0\text{，仅对 } \alpha_a LS \text{ 而言；}$$

$$(l^w\alpha_2 LS, l^{2\,1}S|\}l^{w+2}\alpha LS)\neq 0\text{，仅对 } \alpha_b LS \text{ 而言。}$$

于是，$\alpha_a LS$ 便有与 $l^w\alpha_1 LS$（也就与 $l^{w-2}\tilde{\alpha}LS$）所具有的同样大小的先辈数（即 $v=$

$w-2$,或更小),$\alpha_b LS$ 便有与 $l^w\alpha_2 LS$ 所具有的同样大小的先辈数(即 $v=w$),而“新”项 $\alpha_c LS$ 则有先辈数 $v=w+2$。

依此类推,用上述方法,即可在 l^w,l^{w+2},l^{w+4},…序列中形成若干条固定的 LS 耦合项且确定的先辈数值的不间断的项链:每条链中的项均与 CFGP:

$$(l^n LS, l^{21}S|\}l^{n+2}LS),\quad n=w,w+2,\cdots \tag{3.95}$$

的非零值相联系;而每条链的起始位置均处在相应的 LS 耦合项的先辈数值 $v=w$ 的地方。

下面,以组态序列$\{d^w\}$为例(很遗憾,这也是用先辈数方法能够完全区分序列中所有 LS 耦合项的仅有的一例),实际看看先辈数是如何被用以区分相同的 LS 耦合项的。

在组态序列$\{d^w, w=1,3,5\}$(注意,由于泡利原理的限制,在支壳层 d^w 中的 $w_{\max}=10$,又由于“实物态”与“虚洞态”间的对称性,所以只需考察到 $w=5$)中,存在先辈数值分别为 $v=1,3,5$ 的三条${}^2_vD$ 项链:

$$\begin{array}{ccccc} d^1 & d^3 & d^5 & d^7 & d^9 \end{array}$$

$${}^2_1D—{}^2_1D—{}^2_1D—{}^2_1D—{}^2_1D$$

$${}^2_3D—{}^2_3D—{}^2_3D$$

$${}^2_5D$$

在组态序列$\{d^w, w=0,2,4\}$中,则分别在 LS 耦合项$\{{}^1_vS, v=0,4\}$和$\{{}^3_vP, v=2,4\}$中各有两条项链:

$$\begin{array}{cccccc} d^0 & d^2 & d^4 & d^6 & d^8 & d^{10} \end{array}$$

$${}^1_0S—{}^1_0S—{}^1_0S—{}^1_0S—{}^1_0S—{}^1_0S$$

$${}^1_4S—{}^1_4S$$

$${}^3_2P—{}^3_2P—{}^3_2P—{}^3_2P$$

$${}^3_4P—{}^3_4P$$

现在,让我们在组态序列$\{d^w, w=0,1,2,\cdots,8,9,10\}$中依次纵向地观察每一个成员包括 v 分辨的LS 耦合项${}^{2S+1}_{\ v}L$,将发现:①的确,从 d^3 开始,若没有 v 分辨,将无从区分那些相同的 LS 耦合项${}^{2S+1}L$;②有了 v 分辨之后,在任何成员中都不再存有尚待进一步区分的 LS 耦合项了。

然而,由先辈数的引进给我们带来的喜悦也就仅此而已。当人们怀揣此器欲往$\{f^w, w=0,1,2,\cdots,7\}$进发时,立刻遭遇到新的困难:待分辨的相同的 LS 耦合项数目比先辈数能够加以分辨的数目多!这就迫使人们[40]在先辈数之外另加用群论方法给出的别的量子数,由于那些量子数缺乏明确的物理意义,我们在本书中不予讨论。

023　耦合方案间的变换

经过前面几节的讨论，我们已经越来越接近完成预想的目标：针对由方程(1.23)

$$H=\sum_{i=1}^{N}-\frac{1}{2}\nabla_i^2-\frac{Z}{r_i}+\xi_i(r_i)\vec{l}_i\cdot\vec{s}_i+\sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1}\frac{1}{r_{ij}}$$

所给出的原子哈密顿量，在适当的耦合方案之下，再经由电子坐标交换反对称化，构成在单组态近似下尽可能准确地表征原子能量的基函数，并且在该基(全部基函数的总称)的基础之上计算原子哈密顿矩阵元$\{H_{ij}\}$。我们已经一再申明，考虑到在实际原子中库仑静电相互作用一般总是明显大于旋轨相互作用，所以选用LS耦合方案是适当的。但是，LS耦合方案并不适应作为$\{H_{ij}\}$一部分的旋轨相互作用矩阵元的计算，只有jj耦合方案才能适应该矩阵元的计算，因此，将LS耦合基变换到jj耦合基就成了计算旋轨相互作用矩阵元的一条可行之路(其他的途径，我们将在024-8分节中讨论)。本节讨论如何实现这个变换。

事实上，在分节022-3中，为了完成其他的任务，我们曾经一般性地讨论过三个角动量的再耦合，并得到了很有用的方程(3.86)：

$$\langle[j_1,(j_2j_3)J']JM|[(j_1j_2)\overline{J},j_3]JM\rangle=(-1)^{j_1+j_2+j_3+J}[\overline{J},J']^{1/2}\begin{Bmatrix}j_1 & j_2 & \overline{J}\\ j_3 & J & J'\end{Bmatrix}$$

现在，它又将在这里再次发挥作用。

本书写到这里，几乎没有谈到LS耦合方案以外的其他耦合方案：对于jj耦合只是在很少的地方稍有提及，对于几种中间耦合则未提及。这里，借着本节讨论耦合方案间变换的机会，对此稍加补正。

过去，人们为什么想出了那么多耦合方案？这个问题，在原子物理中是一个大问题，我们在本书的若干地方已经回答了：为了使采用的基函数能够尽可能接近原子实际的能态。但是，实际上，人们在这条路上走得并不轻松：并不是说支撑那些方案的想法不好，而是说实际能够使那些方案得以成立的条件并不普遍。在很多实际情况下，并不易于找到库仑静电相互作用与旋轨相互作用之间孰强孰弱的确切证据。正是出于这个考虑，本书才对LS耦合方案以外的其他耦合方案采取了上述态度。

本书行文至此，情势不同了：我们已经接近完成原子结构理论体系中各个要件及其相互联系的论理，已经不用担心那些比较次要的东西干扰我们对于理论主体框架的搭建了。

为了实现上述变换，需要走一条曲曲折折的路。不要忘记，我们现在手中的工具很单调：只有方程(3.86)一件可供使用。所以，这条路只能是“之”字形的，而

不可能是“一”字形的。在这条“之”字路上，要历经两个驿站，它们恰巧就是我们在前面有意绕过的“中间耦合”[41]。其中，一个是 LK 耦合，另一个是 jK 耦合。这两种耦合方案有一个区别于 LS 耦合和 jj 耦合的共同特点，那就是，它们都不像 LS 耦合和 jj 耦合那样：不分细致耦合条件地对所有电子一概采取同一种耦合方案的做法，而是根据不同电子或/和电子对儿间旋轨相互作用与库仑静电相互作用强度的相对大小而在角动量耦合次序上加以调整。下面，以两电子原子(亦可涵盖在满壳层外只有两个电子的情形)，共有$(l_1 s_1 l_2 s_2)$4 个基元角动量量子数为例，分别讨论这两种耦合方案。

在 LK 耦合方案下，其基函数形如$|[(l_1 l_2)L', s_1]K', s_2, J\rangle$。显然，这种耦合方案的使用者肯定看到了在对象原子中相互作用强弱的如下次序：最强的是两电子间的库仑直接相互作用(因为他公然没有看重由总自旋角动量量子数 S 所反映的库仑交换相互作用)，其次为电子 1 的旋轨相互作用，最弱的就是库仑交换相互作用和电子 2 的旋轨相互作用。可以想象，上述耦合条件并不多见，也许在诸如 N^+ 的 2p4f 激发组态和 P^+ 离子的 3p4f 激发组态中，实际情形才比较接近上述耦合条件。这是因为其中激发电子 4f 的轨道角动量量子数很大(初学者可能有所不知，$l=3$ 已经足够大了，因为轨道贯穿效应随着轨道角动量量子数的增大而急剧减小)，所以，激发电子 4f 的波包与基态电子 2p(或 3p)的波包之间的平均距离已经很大，于是，这两个波包间的重叠必然很小，所以库仑交换相互作用必定很弱；说到旋轨相互作用，请读者记住，单就轨道角动量量子数而论，在 $p(l=1)$电子中，使这种相互作用急剧地达到最大的场合(一方面，当 $l=0$ 时，旋轨相互作用为零；另一方面，由于旋轨相互作用是一种近核效应，所以随着 l 的增大，旋轨相互作用能以近 l^{-3}的规律急剧变小，见第二章式(2.16))。所以，基态电子 2p(或 3p)的旋轨相互作用在这个具体环境下大于 2p(或 3p)与 4f 间的库仑交换相互作用的估计应当是合理的(提请读者自己想一想，为什么是 N^+ 或 P^+ 的，而不是以 C 原子或 Si 原子的，相应组态会更好地满足 LK 耦合条件)。可以预言，在 LK 耦合条件下，这些激发原子能级将呈现出成对儿排列的特点。注意，在 LK 耦合基函数$|[(l_1 l_2)L', s_1]K', s_2, J\rangle$中角动量耦合的最后一步是，合成角动量 K'与激发电子自旋角动量 s_2 再耦合形成原子总角动量 J 的两个不同的值。由于这个耦合所反映的是刚才已经分析过的此间最弱的两种相互作用(库仑交换相互作用和电子 2 的旋轨相互作用)，因此，由 J 的两个不同的值所代表的两个能级靠得必然很近。有鉴于此，过去人称 LK 耦合是所谓“对儿耦合”的一种(另一种恰是下面即将谈到的 jK 耦合)。

上面这段论理也许并不是本节的主题。但是，由于事关物理，作者认为，还是把其中的来龙去脉说透为好。现在，让我们回到 LK 耦合作为从 LS 耦合走向 jj 耦合路上的一个驿站的主题上来。考虑矩阵元

$$T_{LS,L'K'} \equiv \langle [(l_1 l_2)L,(s_1 s_2)S]J | [(l_1 l_2)L',s_1]K',s_2,J\rangle$$
$$= \delta_{LL'}(-1)^{L+s_1+s_2+J}[K',S]^{1/2}\begin{Bmatrix} L & s_1 & K' \\ s_2 & J & S \end{Bmatrix} \qquad (3.96)$$

欲知式(3.96)的由来,只有一个要害能够认清就行了:在矩阵元中,左右矢具有一个共同的耦合方式$(l_1 l_2)L$(或$(l_1 l_2)L'$)。因此,第一,可将L(或L')看成是一个"基元"角动量,而不必顾及它是从哪儿来的。于是,本来是4个角动量间的耦合问题,却可以用3个角动量再耦合公式(3.86)予以表示(读者至此可能已经悟出由LS耦合基向jj耦合基的变换必走一条"之"形的路的道理了吧?);第二,式(3.96)比式(3.86)多出的$\delta_{LL'}$则来自于部分耦合函数$|(l_1 l_2)LM_L\rangle$间的正交归一性(略去了其中无关紧要的磁量子数,因为式(3.86)的一个重要特点就是其结果与磁量子数无关)。

下面,转而考察jK耦合。

在jK耦合方案下,其基函数形如$|[(l_1 s_1)j_1,l_2]K,s_2,J\rangle$。显然,库仑相互作用在一般情况下的优势地位在$jK$耦合条件下(比之于$LK$耦合条件)受到了进一步的削弱:连两电子间的库仑直接相互作用的强度也不如电子1的旋轨相互作用强度来得大了。实际上,在什么样的原子组态中存在着比较接近于jK耦合条件的情形呢? 主要是惰性原子的激发态($np^5 n'l$,l大,He除外)和碳族原子的激发态($npn'l$,l大)。可见,这是一种比LK耦合条件来得稍微普遍一些的情形。尤其是在惰性原子的高l激发组态中,jK耦合条件比较容易形成:在惰性原子的激发组态$np^5 n'l$中,共有5个基态np电子。由于在同科电子之间的相互屏蔽较弱(激发$n'l$电子对np电子的屏蔽更是弱到可以忽略不计了),所以这些np电子实际能"看"到的有效平均核电荷数Z_{eff}比较大;大家早已熟知,旋轨相互作用能与Z_{eff}的4次方成正比,所以,该能比较容易超过相距较远的两电子间的库仑相互作用能。说到碳族中性原子的高l激发态(前面讨论LK耦合条件时,已经提到过),看来也是比较容易先满足jK耦合条件(因为只有当核电荷数增加,到了N^+或P^+那里,情形才靠近LK耦合条件),原因与惰性原子的情形相似。至于问到当核电荷数增加到了N^+或P^+那里时,情形为什么不是更加接近jK耦合条件,反而转向LK耦合条件的问题,回答只能是,那就要看旋轨相互作用能随着核电荷数的继续增加而增加的速率与库仑直接相互作用增加的速率相比哪个来得更快些了:若后者增加得更快些,就会转向LK耦合条件。记得,我们曾在第一章04节和08-2分节中两次阐述"物理分析"的战略(04节)和战术(08-2节)问题。在谈到物理分析的战术时,我们曾把它归结为"看准每个事件的影响方向和影响量"。这里,我们遭遇到物理分析中最困难的局面:同一"因"事件(核电荷数增加)同时引起两个"果"事件(旋轨相互作用能增加和库仑直接相互作用能增加)的"同向"变化。在理论

上，反映耦合条件转移趋势的指标是，看原子能态在何种耦合基下的展开系数的绝对值来得更大些(大的就是“好”的。推到极致：大就大到 1，小就小到 0，那就最好了。可惜，天下没有这种好事)。可见，事情已经进入定量阶段，我们的物理分析也只能到此为止了。

现在，让我们回到 jK 耦合作为从 LS 耦合走向 jj 耦合路上的第二个驿站的主题上来。考虑矩阵元

$$\begin{aligned} T_{L'K',j_1K} &\equiv \langle [(l_1l_2)L',s_1]K',s_2,J|[(l_1s_1)j_1,l_2]K,s_2,J\rangle \\ &= \delta_{KK'}(-1)^{l_2+s_1+L'+j_1}[L',j_1]^{1/2}\begin{Bmatrix} l_2 & l_1 & L' \\ s_1 & K & j_1 \end{Bmatrix} \end{aligned} \tag{3.97}$$

欲知式(3.97)的由来，说来话要稍长。第一，注意到矩阵元中左右矢的末端 $|K(\text{or } K'),s_2,J\rangle$ 是一样的，$\delta_{KK'}$ 就来自于部分耦合函数 $|K(\text{or } K'),s_2,J\rangle$ 间的正交归一性(略去了其中无关紧要的磁量子数)。于是，本来是 4 个角动量间的耦合问题，却可以用 3 个角动量再耦合公式予以表示：在式(3.96)中，我们是去其首；在式(3.97)中，我们是断其尾。第二，在式(3.97)导出的过程上，我们遇到了一个“新”课题：不但角动量耦合次序有变化，而且它们的相对位置也发生了互换。其实，这个课题在过去是遇到过的。由方程(3.52)

$$|j_2j_1jm\rangle = (-1)^{j_1+j_2-j}|j_1j_2jm\rangle$$

可知，

$$\begin{aligned} &\langle [(l_1l_2)L',s_1]K|[(l_1s_1)j_1,l_2]K\rangle \\ &= (-1)^{L'+s_1-K-l_1-s_1+j_1}\langle [s_1,(l_1l_2)L']K|[(s_1l_1)j_1,l_2]K\rangle \\ &= (-1)^{L'+s_1-K-l_1-s_1+j_1+l_1+l_2+s_1+K}[j_1,L']^{1/2}\begin{Bmatrix} s_1 & l_1 & j_1 \\ l_2 & K & L' \end{Bmatrix} \\ &= (-1)^{L'+j_1+s_1+l_2}[j_1,L']^{1/2}\begin{Bmatrix} l_2 & l_1 & L' \\ s_1 & K & j_1 \end{Bmatrix} \end{aligned}$$

于是，方程(3.97)得证。

现在，我们即将进抵本次旅行的终点站了。考虑矩阵元

$$\begin{aligned} T_{j_1K,j_1'j_2} &\equiv \langle [(l_1s_1)j_1,l_2]K,s_2,J|[(l_1s_1)j_1',(l_2s_2)j_2]J\rangle \\ &= \delta_{j_1j_1'}(-1)^{j_1+l_2+s_2+J}[K,j_2]^{1/2}\begin{Bmatrix} j_1 & l_2 & K \\ s_2 & J & j_2 \end{Bmatrix} \end{aligned} \tag{3.98}$$

式(3.98)的得来仍是式(3.86)的标准应用，请读者自己验证吧。

至此，我们终于可以完成由 LS 耦合基向 jj 耦合基的变换了。

首先，将 $|[(l_1l_2)L,(s_1s_2)S]J\rangle$ 展成 jK 耦合基函数 $|[(l_1s_1)j_1',l_2]K,s_2,J\rangle$ 的求和(见式(3.96)和式(3.97))：

$$
\begin{aligned}
&|[(l_1l_2)L,(s_1s_2)S]J\rangle \\
&\equiv \sum_{L'K'} |[(l_1l_2)L',s_1]K',s_2,J\rangle\langle[(l_1l_2)L',s_1]K',s_2,J|[(l_1l_2)L,(s_1s_2)S]J\rangle \\
&= \sum_{K'}(-1)^{L+s_1+s_2+J}[K',S]^{1/2}\begin{Bmatrix} L & s_1 & K' \\ s_2 & J & S\end{Bmatrix} |[(l_1l_2)L,s_1]K',s_2,J\rangle \\
&\equiv \sum_{K'}(-1)^{L+s_1+s_2+J}[K',S]^{1/2}\begin{Bmatrix} L & s_1 & K' \\ s_2 & J & S\end{Bmatrix} \\
&\quad\times \sum_{j'_1K} |[(l_1s_1)j'_1,l_2]K,s_2,J\rangle\langle[(l_1s_1)j'_1,l_2]K,s_2,J|[(l_1l_2)L,s_1]K',s_2,J\rangle \\
&= \sum_{j'_1K}(-1)^{L+s_1+s_2+J}[K,S]^{1/2}\begin{Bmatrix} L & s_1 & K \\ s_2 & J & S\end{Bmatrix} \\
&\quad\times(-1)^{-l_2-s_1-L-j'_1}[L,j'_1]^{1/2}\begin{Bmatrix} l_2 & l_1 & L \\ s_1 & K & j'_1\end{Bmatrix}|[(l_1s_1)j'_1,l_2]K,s_2,J\rangle
\end{aligned} \tag{3.99}
$$

然后，由式(3.98)和式(3.99)，得到一个具体的 LS 耦合基函数$|[(l_1l_2)L,(s_1s_2)S]J\rangle$向一个具体的 jj 耦合基函数$|[(l_1s_1)j_1,(l_2s_2)j_2]J\rangle$的变换 $T_{LS,jj}$ 如下：

$$
\begin{aligned}
T_{LS,jj} &\equiv \langle[(l_1s_1)j_1,(l_2s_2)j_2]J|[(l_1l_2)L,(s_1s_2)S]J\rangle \\
&= \sum_{j'_1K}(-1)^{L+s_1+s_2+J}[K,S]^{1/2}\begin{Bmatrix} L & s_1 & K \\ s_2 & J & S\end{Bmatrix} \\
&\quad\times(-1)^{-l_2-s_1-L-j'_1}[L,j'_1]^{1/2}\begin{Bmatrix} l_2 & l_1 & L \\ s_1 & K & j'_1\end{Bmatrix} \\
&\quad\times\langle[(l_1s_1)j_1,(l_2s_2)j_2]J|[(l_1s_1)j'_1,l_2]K,s_2,J\rangle \\
&= \sum_{K}(-1)^{L+s_1+s_2+J}[K,S]^{1/2}\begin{Bmatrix} L & s_1 & K \\ s_2 & J & S\end{Bmatrix} \\
&\quad\times(-1)^{-l_2-s_1-L-j_1}[L,j_1]^{1/2}\begin{Bmatrix} l_2 & l_1 & L \\ s_1 & K & j_1\end{Bmatrix} \\
&\quad\times(-1)^{j_1+l_2+s_2+J}[K,j_2]^{1/2}\begin{Bmatrix} j_1 & l_2 & K \\ s_2 & J & j_2\end{Bmatrix} \\
&= [L,S,j_1,j_2]^{1/2}\sum_K(-1)^{2(J+s_2)} \\
&\quad\times[K]\begin{Bmatrix} L & s_1 & K \\ s_2 & J & S\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} l_2 & l_1 & L \\ s_1 & K & j_1\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} j_1 & l_2 & K \\ s_2 & J & j_2\end{Bmatrix} \\
&= [L,S,j_1,j_2]^{1/2}\sum_K(-1)^{2K} \\
&\quad\times[K]\begin{Bmatrix} L & s_1 & K \\ s_2 & J & S\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} l_2 & l_1 & L \\ s_1 & K & j_1\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} j_1 & l_2 & K \\ s_2 & J & j_2\end{Bmatrix}
\end{aligned} \tag{3.100}
$$

方程(3.100)的最后一步得自于如下缘由：总角动量量子数 J 是量子数 K 和 s_2 的矢量和，所以 $(K+s_2+J)$ 必为整数。于是，$(-1)^{2(J+s_2)}\equiv(-1)^{2(J+s_2)}\cdot(-1)^{2(J+s_2+K)}=(-1)^{2K}$。

事实上，式(3.100)中的求和表达式正是如下 9-j 符号的定义式，于是

$$\begin{aligned}T_{LS,jj}&\equiv\langle[(l_1s_1)j_1,(l_2s_2)j_2]J|[(l_1l_2)L,(s_1s_2)S]J\rangle\\&=[L,S,j_1,j_2]^{1/2}\begin{Bmatrix}l_1&l_2&L\\s_1&s_2&S\\j_1&j_2&J\end{Bmatrix}\end{aligned}\tag{3.101}$$

不过，由于 9-j 符号数值表并不好找，所以本书还是使用式(3.100)来进行相应计算。

行文至此，本书的读者和作者都可以暂缓一口气了，因为眼下我们已经从处理原子基函数的侧面为(在单组态近似下)计算原子哈密顿量(1.23)的矩阵元$\{H_{ij}\}$做好了准备；尚待处理的是算符：我们至此对于算符的数学认知还远不能适应计算$\{H_{ij}\}$的需要，更不能适应将来终将面对的各种物理过程(包括辐射跃迁)计算的需要，所以我们将在下一节讨论算符上的 Racah 代数——不可约张量算符。

024 算符上的 Racah 代数——不可约张量算符

从几何学上观察，原子体系区别于其他物理体系的标志性特点就是它的单中心性质：一个被设为不动的没有内部结构的原子核居于原子的中心，周边的电子都围绕着它旋转。于是，电子的轨道角动量就成了描写原子内部运动的最基本的物理量，球谐函数也就成了刻画原子内部状态的最基本的数学表达形式。

回想我们在前面几节对原子基函数的构建中，已经完全体现了上述思想；但是，我们迄今对于一般物理量(算符)的数学刻画却并未因体系的中心球对称性质而进行有针对性的分析和综合。由 Racah，Wigner 和 Fano[42] 等所开创的工作表明，如果这样做了，就可以大大化简原子结构和其他所有原子过程(当然，只涉及角变量计算的简化)的计算，把人们从骇人听闻的繁复劳动中解放出来。现在的人们把 Racah 在这方面的工作称为(算符上的)Racah 代数，把他对于物理量的分析和综合归结为“不可约张量算符”。

024-1 由 r_{12}^{-1} 谈起：作为算符的球谐函数

记得，我们在第一章 08-1 分节中的方程(1.59)和(1.61)之间曾经完整地谈到过球谐函数作为算符的缘起，现在，我们将相关的一段话照录于下：

“首先，由三矢量 $\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_{12}$所生成的三角形的余弦定理，可将算符 $1/r_{12}$ 做如下多极展开：

$$
\begin{aligned}
1/r_{12} &= [r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\omega]^{-1/2} \\
&= 1/r_{>}[1 + (r_{<}/r_{>})^2 - 2(r_{<}/r_{>})\cos\omega]^{-1/2} \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^{k}}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos\omega) \qquad (1.59)
\end{aligned}
$$

在方程(1.59)中，ω 为 $\vec{r}_1$ 和 $\vec{r}_2$ 两矢量间的夹角，$r_{<}$ 和 $r_{>}$ 分别为 r_1 和 r_2 中的小者和大者。具有特殊函数论常识的人都知道，$[1-2xt+t^2]^{-1/2}$ 称为勒让德多项式 $P_k(x)$ 的母函数，即若将该式按 $t^k(k=0,1,\cdots,k,\cdots,\infty)$ 做幂级数展开，那么展开系数正是勒让德多项式 $P_k(x)$。

又注意到

$$
\begin{aligned}
P_l(\cos\omega) &= \frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{l}(-1)^m Y_{l,-m}(\theta_1,\phi_1)Y_{lm}(\theta_2,\phi_2) \\
&= \frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{l} Y_{lm}^{*}(\theta_1,\phi_1)Y_{lm}(\theta_2,\phi_2) \qquad (1.60)
\end{aligned}
$$

为了使用方便，若将 Y 函数重新归一化(Y 函数，作为旋轨函数的一个因子，本来已经满足旋轨函数间的正交归一化要求。但现在，它作为算符出现，原来的归一化就不方便了)，并且强调它现在的算符身份，把相应的角量子数 l 上移作为上角标，以表示它作为一个不可约张量(其定义下面即将给出)的秩：$C_q^{(k)} = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2} Y_{kq}$，于是，方程(1.59)变成

$$
\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^{k}}{r_{>}^{k+1}} \sum_{q=-k}^{k} (-1)^q C_{-q}^{(k)}(\theta_1,\phi_1) C_q^{(k)}(\theta_2,\phi_2) \qquad (1.61)
$$

到了方程(1.61)，圆满地实现了两种分开：一种是径变量与角变量的分开，另一种是角变量中两电子坐标的分开。”

简述上段话就是，作为算符 r_{12}^{-1} 的一部分，(重新归一化了的)球谐函数 $C_q^{(k)}(\theta,\phi)$ 也就取得了算符的身份。我相信，当时这件事肯定触发了 Racah 等的灵感，为他们的 Irreducible Tensorial Sets 大厦的构建铺上了一块重重的基石。

024-2　不可约张量算符的定义

Racah 定义：作为一个算符，具有整数秩 k 的不可约张量 $T^{(k)}$ 旗下各元 $T_q^{(k)}(q=-k,-k+1,\cdots,k-1,k)$ 间的变换规律与球谐函数算符元 $Y_{kq}(\theta,\phi)$ 相同。

为了理解上述定义，必须抓住如下两个要点：一是 $Y_{kq}(\theta,\phi)$ 身兼算符和态函数二职；二是量子力学对于一般算符的定义方法：找到相应的对易关系。

既然如此，我们当然要先来看看：体现在作为一个算符元的 $Y_{kq}(\theta,\phi)$ 身上的对易关系是什么：

$$[J_{\pm}, Y_{kq}] = [(k \mp q)(k \pm q + 1)]^{1/2} Y_{k,q\pm1}$$
$$[J_z, Y_{kq}] = q Y_{kq}$$
$$J_{\pm} = J_x \pm \mathrm{i} J_y$$

若将 Y_{kq} 看成态函数，上述表达式所对应的方程早已为学过初等量子力学的人们所熟知：

$$J_{\pm} Y_{kq} = [(k \mp q)(k \pm q + 1)]^{1/2} Y_{k,q\pm1},$$
$$J_z Y_{kq} = q Y_{kq}$$
$$J_{\pm} = J_x \pm \mathrm{i} J_y$$

现在将 Y_{kq} 看成算符，只需让那些对易关系(仍是算符)作用在任一函数 $\Psi(\theta,\phi)$ 上，验看一下它们是否仍然成立即可(只要别忘了 Y_{kq} 的双重身份，即可得证)。

因此，根据 Racah 对不可约张量 $T^{(k)}$ 的定义，自然有

$$\begin{aligned} &[J_{\pm}, T_q^{(k)}] = [(k \mp q)(k \pm q + 1)]^{1/2} T_{q\pm1}^{(k)} \\ &[J_z, T_q^{(k)}] = q T_q^{(k)} \\ &J_{\pm} = J_x \pm \mathrm{i} J_y \end{aligned} \tag{3.102}$$

由已知的球谐函数的性质可以推断，不可约张量算符元 $T_q^{(k)}$ 是厄米的，若满足

$$T_q^{(k)\dagger} = (-1)^q T_{-q}^{(k)} \tag{3.103}$$

不可约张量算符元 $T_q^{(k)}$ 的作用空间是由基函数集$\{|\alpha jm\rangle\}$所张成的态空间来定义的。这里有两点需要注意：一是这个空间可大可小，取决于基函数$|\alpha jm\rangle$本身的范畴，并不仅限于单个电子旋轨函数的态空间；二是这个空间涵盖了径部和角部的全部内容。比如，一般意义上的不可约张量算符 $T^{(k)}$ 的作用空间要大于其属下 $C^{(k)}$ 的作用空间。为了明确这一点，将不可约张量算符元 $T_q^{(k)}$ 记成

$$T_q^{(k)} = A_k Y_{kq} \tag{3.104}$$

式中，A_k 为一个与(θ,ϕ)无关的量：这就是说，A_k 既可能是一个只与 k 有关的常数，如在

$$C_q^{(k)}(\theta,\phi) = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2} Y_{kq}(\theta,\phi) \tag{3.105}$$

中这样的；也可能是(θ,ϕ)外其他某变量 η 的一个函数，记作 $A_k(\eta)$，如不可约张量分析在对任一矢量算符的重新定义中 $\vec{V}^{(1)} = |\vec{V}| C^{(1)}$：由

$$V = |\vec{V}|$$
$$V_x = V\sin\theta\cos\phi$$
$$V_y = V\sin\theta\sin\phi$$
$$V_z = V\cos\theta$$
$$V_x \pm \mathrm{i}V_y = V\sin\theta \mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\phi}$$

定义

$$\begin{cases} T_1^{(1)}=-2^{-1/2}(V_x+\mathrm{i}V_y)=-2^{-1/2}V\sin\theta\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi}=V\left(\dfrac{4\pi}{2\times1+1}\right)^{1/2}Y_{11}=VC_1^{(1)} \\ T_0^{(1)}=V_z=V\cos\theta=V\left(\dfrac{4\pi}{2\times1+1}\right)^{1/2}Y_{10}=VC_0^{(1)} \\ T_{-1}^{(1)}=2^{-1/2}(V_x-\mathrm{i}V_y)=2^{-1/2}V\sin\theta\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi}=V\left(\dfrac{4\pi}{2\times1+1}\right)^{1/2}Y_{1,-1}=VC_{-1}^{(1)} \end{cases} \tag{3.106}$$

在矢量的不可约表示中，最常遇到的当属位置矢量的不可约表示：

$$\vec{r}^{(1)}=|\vec{r}|C^{(1)}\equiv rC^{(1)} \tag{3.107}$$

原来任一标量 H 的不可约表示当然维持原样

$$H=HC_0^{(0)}\equiv H \tag{3.108}$$

这样，Racah 就完成了对所有物理量的不可约张量分析。

024-3　Wigner-Eckart 定理

不可约张量分析的根本目的在于化简矩阵（在本书的视野之内，就是哈密顿矩阵）元的计算。这里的逻辑是：任何一个涉及原子过程的矩阵元都是由刻画该过程的某物理量（算符）和刻画原子状态的基函数（左右矢）构成的。原子体系内秉的中心球对称性已使得单个电子的球谐函数成了描写原子状态角部的基元构件，全部物理量也应因这个构件的性质作出了不可约张量分析；特别注意到，在这个构件中，磁量子数所反映的只是电子角部运动的空间取向，因而在自由空间中它并不会影响物理结果（当然，角动量耦合打破了单个电子"自由空间"的范畴，但必定在更大范围内生成耦合角动量的"自由空间"）。因此，化简矩阵元计算的工程便首先归结为将它彻底分成几何的（反映在磁量子数集合当中）和物理的（反映在磁量子数集合以外的所有其他量子数集合当中）两个因子，然后力争使计算只在物理因子中进行。本分节即将推出的 Wigner-Eckart 定理正是实现了上述任务的第一步。

设一个不可约张量算符 $T^{(k)}$ 作用在由基函数集 $\{|\alpha jm\rangle\}$ 所张成的态空间之内，$|\alpha jm\rangle$ 均为算符 $\vec{J}^2$ 和 J_z 的本征函数。其中，α 代表为了同 j 和 m 一起完全确定一个基函数需要的所有其他量子数的全体。

观察由方程(3.102)第一表达式所定义的对易关系算符在空间 $\{|\alpha jm\rangle\}$ 中任意两矢量间的矩阵元

$$\begin{aligned} &\langle\alpha jm|[J_\mp,T_q^{(k)}]|\alpha'j'm'\rangle \\ &=[(k\pm q)(k\mp q+1)]^{1/2}\langle\alpha jm|T_{q\mp1}^{(k)}|\alpha'j'm'\rangle \\ &\equiv\langle\alpha jm|J_\mp T_q^{(k)}-T_q^{(k)}J_\mp|\alpha'j'm'\rangle \\ &=[(j\mp m)(j\pm m+1)]^{1/2}\langle\alpha j(m\pm1)|T_q^{(k)}|\alpha'j'm'\rangle \\ &\quad-[(j'\pm m')(j'\mp m'+1)]^{1/2}\langle\alpha jm|T_q^{(k)}|\alpha'j'(m'\mp1)\rangle \end{aligned} \tag{3.109}$$

在上面的计算中利用了如下事实:算符 $J_{\mp}$ 向左作用于一个左矢量,其结果应与它的厄米共轭算符 $J_{\mp}^{\dagger}\equiv J_{\pm}$ 作用于一个与该左矢量所对应的右矢量时的结果相当。

将方程(3.109)重新整理一下可得

$$\begin{aligned}&[(j\mp m)(j\pm m+1)]^{1/2}\langle\alpha j(m\pm 1)|T_q^{(k)}|\alpha' j' m'\rangle\\=&[(j'\pm m')(j'\mp m'+1)]^{1/2}\langle\alpha jm|T_q^{(k)}|\alpha' j'(m'\mp 1)\rangle\\&+[(k\pm q)(k\mp q+1)]^{1/2}\langle\alpha jm|T_{q\mp 1}^{(k)}|\alpha' j' m'\rangle\end{aligned}\tag{3.110}$$

方程(3.110)令人联想到,表征 C-G 系数间递归关系的方程与(3.110)十分相似。现证明如下:

首先让一个定义在两角动量耦合起来的态空间中的算符

$$J_{\pm}\equiv J_{1\pm}+J_{2\pm}$$

作用在耦合角动量 $\vec{J}^2$ 和 J_z 的一个共同本征态 $|j_1j_2jm\rangle$ 之上,然后以这两个角动量未耦合的一个简单积函数为左矢 $\langle j_1j_2m_1m_2|$,观察矩阵元

$$\begin{aligned}&\langle j_1j_2m_1m_2|J_{\pm}|j_1j_2jm\rangle=[(j\mp m)(j\pm m+1)]^{1/2}C(j_1j_2m_1m_2;jm\pm 1)\\=&\left\langle j_1j_2m_1m_2\mid J_{1\pm}\mid\sum_{m_1'}\mid j_1j_2m'_1,m-m'_1\rangle\langle j_1j_2m'_1,m-m'_1\mid j_1j_2jm\right\rangle\\&+\left\langle j_1j_2m_1m_2\mid J_{2\pm}\mid\sum_{m_2'}\mid j_1j_2m-m'_2,m'_2\rangle\langle j_1j_2m-m'_2,m'_2\mid j_1j_2jm\right\rangle\\=&\sum_{m_1'}C(j_1j_2m'_1,m-m'_1;jm)[(j_1\mp m'_1)(j_1\pm m'_1+1)]^{1/2}\\&\times\langle j_1j_2m_1m_2\mid j_1j_2m'_1\pm 1,m-m'_1\rangle\\&+\sum_{m_2'}C(j_1j_2m-m'_2,m'_2;jm)[(j_2\mp m'_2)(j_2\pm m'_2+1)]^{1/2}\\&\times\langle j_1j_2m_1m_2\mid j_1j_2m-m'_2,m'_2\pm 1\rangle\\=&[(j_1\pm m_1)(j_1\mp m_1+1)]^{1/2}C(j_1j_2m_1\mp 1,m_2;jm)\\&+[(j_2\pm m_2)(j_2\mp m_2+1)]^{1/2}C(j_1j_2m_1,m_2\mp 1;jm)\end{aligned}\tag{3.111}$$

比较两方程(3.110)和(3.111),立即看到,它们的下列元素是一一对应的:

$$\langle\alpha j(m\pm 1)|T_q^{(k)}|\alpha' j' m'\rangle\Rightarrow C(j_1j_2m_1m_2;jm\pm 1)$$

$$j'\Rightarrow j_1,m'\Rightarrow m_1,\langle\alpha jm|T_q^{(k)}|\alpha' j'(m'\mp 1)\rangle\Rightarrow C(j_1j_2m_1\mp 1,m_2;jm)$$

$$k\Rightarrow j_2,q\Rightarrow m_2,\langle\alpha jm|T_{q\mp 1}^{(k)}|\alpha' j' m'\rangle\Rightarrow C(j_1j_2m_1,m_2\mp 1;jm)$$

所以,可以得出结论:一个不可约张量算符的矩阵元对于磁量子数集(m,q,m')的依赖关系与在角动量$[(j'k)j]$(或$[(kj')j]$)耦合中产生的 C-G 系数对于磁量子数集(m,q,m')的依赖关系是一样的。换个说法就是:在一个不可约张量算符矩阵元

的计算结果中,必定包含着两个因子:其一就是相应的与磁量子数集(m,q,m')相关的 C-G 系数,即几何因子;其二就是该不可约张量算符本身内秉的与磁量子数集(m,q,m')无关的矩阵元,称为“约化矩阵元”,它就是那个不可约张量算符矩阵元中的物理因子。

后人称上面一段话为 Wigner-Eckart 定理[43],它的数学表达形式为

$$\langle \alpha jm | T_q^{(k)} | \alpha' j' m' \rangle = [j]^{-1/2} C(j'km'q;jm) \langle \alpha j \| T^{(k)} \| \alpha' j' \rangle$$

式中,$[j]^{-1/2} \equiv (2j+1)^{-1/2}$ 只是为了归一化而增添的一个因子。再由 3-j 符号的定义式(1.63):

$$\begin{aligned} C(j'km'q;jm) &\equiv \langle j'km'q | j'kjm \rangle = (-1)^{j'-k+m} [j]^{1/2} \begin{pmatrix} j' & k & j \\ m' & q & -m \end{pmatrix} \\ &= (-1)^{-j'+k-m} [j]^{1/2} \begin{pmatrix} j' & k & j \\ m' & q & -m \end{pmatrix} \\ &= (-1)^{-j'+k-m+j'+k+j} [j]^{1/2} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \\ &= (-1)^{j-m} [j]^{1/2} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \end{aligned}$$

所以,

$$\langle \alpha jm | T_q^{(k)} | \alpha' j' m' \rangle = (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \langle \alpha j \| T^{(k)} \| \alpha' j' \rangle \quad (3.112)$$

方程(3.112)就是当代文献中标准的 Wigner-Eckart 定理的数学表达式。它成功地完成了不可约张量矩阵元计算中几何因子与物理因子(约化矩阵元$\langle \alpha j \| T^{(k)} \| \alpha' j' \rangle$)的分离,为 Racah 代数的演绎奠定了重要基础。

为了以后的实际应用,下面要运用(3.112)将一些常用的约化矩阵元的数值计算出来:

(1)零秩不可约张量 $C^{(0)}$ 的约化矩阵元:可用以表示标量的约化矩阵元。

由

$$\begin{aligned} \langle \alpha jm \mid C_0^{(0)} \mid \alpha' j' m' \rangle &= \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{jj'} \delta_{mm'} \\ &= (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & 0 & j \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} \langle \alpha j \| C^{(0)} \| \alpha j \rangle \\ &= (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & j & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} \langle \alpha j \| C^{(0)} \| \alpha j \rangle \\ &= (-1)^{j-m} (-1)^{j-m} [j]^{-1/2} \langle \alpha j \| C^{(0)} \| \alpha j \rangle \\ &= [j]^{-1/2} \langle \alpha j \| C^{(0)} \| \alpha j \rangle \end{aligned}$$

得

$$\langle \alpha j \| C^{(0)} \| \alpha' j' \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{jj'} [j]^{1/2} \quad (3.113)$$

(2)矢量 $J^{(1)}$ 的约化矩阵元：

由

$$\begin{aligned}\langle \alpha jm|J_0^{(1)}|\alpha' j' m'\rangle &\equiv \langle \alpha jm|J_z|\alpha' j' m'\rangle \\ &= m\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{jj'}\delta_{mm'} \\ &= (-1)^{j-m}\begin{pmatrix} j & 1 & j \\ -m & 0 & m\end{pmatrix}\langle \alpha j\,\|\,J^{(1)}\,\|\,\alpha j\rangle \\ &= (-1)^{j-m}\begin{pmatrix} j & j & 1 \\ m & -m & 0\end{pmatrix}\langle \alpha j\,\|\,J^{(1)}\,\|\,\alpha j\rangle \\ &= m[j(j+1)(2j+1)]^{-1/2}\langle \alpha j\,\|J^{(1)}\|\alpha j\rangle\end{aligned}$$

其中，$(-1)^{j-m}\begin{pmatrix} j & j & 1 \\ m & -m & 0\end{pmatrix}=m[j(j+1)(2j+1)]^{-1/2}$是根据定义 3-$j$ 符号(见文献[28])的代数式进行例算，再由数学归纳法得到的。所以，

$$\langle \alpha j\,\|J^{(1)}\|\alpha' j'\rangle=\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{jj'}[j(j+1)(2j+1)]^{1/2} \tag{3.114}$$

特别是

$$\langle l\,\|l^{(1)}\|l\rangle=[l(l+1)(2l+1)]^{1/2} \tag{3.115}$$

和

$$\langle s\,\|s^{(1)}\|s\rangle=\left[\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\cdot 2\right]^{1/2}=\left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \tag{3.116}$$

(3)不可约张量 $C^{(k)}$ $(k>0)$的约化矩阵元：

由

$$\langle lm|C_q^{(k)}|l'm'\rangle=(-1)^{l-m}\begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m & q & m'\end{pmatrix}\langle l\,\|C^k\|l'\rangle$$

同时由第一章的方程(1.65)，又已知

$$\langle lm|C_q^{(k)}|l'm'\rangle=(-1)^{-m}[l,l']^{1/2}\begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m & q & m'\end{pmatrix}$$

所以，

$$\langle l\,\|C^{(k)}\|l'\rangle=(-1)^{l}[l,l']^{1/2}\begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix} \tag{3.117}$$

方程(3.117)提示我们，约化矩阵元在左右矢置换操作下未必总是具有对称性：

$$\begin{aligned}\langle l'\|C^{(k)}\|l\rangle &= (-1)^{l'}[l,l']^{1/2}\begin{pmatrix} l' & k & l \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix} \\ &= (-1)^{l'+l+k+l'}[l,l']^{1/2}\begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix} \\ &= (-1)^{k}\langle l\,\|C^{(k)}\|l'\rangle\end{aligned} \tag{3.118}$$

式(3.118)告诉我们，两者既可能是相同的，也可能是反号的，要依 k 是偶数还是

奇数而定。

作为式(3.113)和式(3.117)的交集(当式(3.113)中的 j 为整数时和当式(3.117)中的 $k=0$ 时),应有

$$\langle l \| C^{(0)} \| l' \rangle = \delta_{ll'} [l]^{1/2} \tag{3.119}$$

还有,作为式(3.117)的一个特例,

$$\begin{aligned}\langle l \| C^{(k)} \| 0 \rangle &= (-1)^l [l]^{1/2} \begin{pmatrix} l & k & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &= (-1)^l [l]^{1/2} (-1)^l [l]^{-1/2} \delta_{kl} \\ &= \delta_{kl} \end{aligned} \tag{3.120}$$

(4)作为不可约张量矩阵元模方求和结果的约化矩阵元的模方:观察

$$\begin{aligned}\sum_{qmm'} | \langle \alpha jm \mid T_q^{(k)} \mid \alpha' j' m' \rangle |^2 &= \sum_q | \langle \alpha j \| T^{(k)} \| \alpha' j' \rangle |^2 \sum_{mm'} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix}^2 \\ &= \sum_q [k]^{-1} | \langle \alpha j \| T^{(k)} \| \alpha' j' \rangle |^2 \\ &= | \langle \alpha j \| T^{(k)} \| \alpha' j' \rangle |^2 \end{aligned} \tag{3.121}$$

024-4　两个张量算符的张量积

在 024-2 分节中,我们曾经就不可约张量算符的作用空间一事说过:“这个空间可大可小,取决于基函数$|\alpha jm\rangle$们本身的范畴,并不仅限于单个电子旋轨函数的态空间”。当我们现在做不可约张量分析时,不能忘记这些张量算符将会作用在一些什么样的函数上面。在大多数情况下,那些函数都是一些角动量耦合波函数。因此,不可约张量的概念如果不能从单个电子轨道的角部运动的狭小空间向外扩张,那么它的效能就很有限了。本分节的目的,就是要实现这种扩张。

设已有两个不可约张量算符 $T^{(k_1)}$ 和 $W^{(k_2)}$,各自作用在自己的态空间之内。我们现在要定义一个新的不可约张量算符 $V_Q^{(K)}$,它作用在上述两空间的联合空间之内:

$$V_Q^{(K)} \equiv [T^{(k_1)} \times W^{(k_2)}]_Q^{(K)} \equiv \sum_{q_1 q_2} C(k_1 k_2 q_1 q_2; KQ) T_{q_1}^{(k_1)} W_{q_2}^{(k_2)} \tag{3.122}$$

这时,我们必须做的第一件事就是证明如此定义的 $V_Q^{(K)}$ 的确满足由式(3.102)所规定的不可约张量算符的一般性定义。为此,我们来依次观察 $V_Q^{(K)}$ 分别与 J_z 和 $J_\pm$的对易关系:

$$\begin{aligned} & [J_z, V_Q^{(K)}] \\ = & \sum_{q_1 q_2} C(k_1 k_2 q_1 q_2; KQ) [J_z, (T_{q_1}^{(k_1)} W_{q_2}^{(k_2)})] \\ = & \sum_{q_1 q_2} C(k_1 k_2 q_1 q_2; KQ) \{ [J_z, T_{q_1}^{(k_1)}] W_{q_2}^{(k_2)} + T_{q_1}^{(k_1)} [J_z, W_{q_2}^{(k_2)}] \} \end{aligned}$$

$$= \sum_{q_1 q_2} C(k_1 k_2 q_1 q_2; KQ)(q_1 + q_2) T_{q_1}^{(k_1)} W_{q_2}^{(k_2)}$$

（注意：若 $q_1 + q_2 \neq Q$，则 $C(k_1 k_2 q_1 q_2; KQ) = 0$）

$$= Q \sum_{q_1 q_2} C(k_1 k_2 q_1 q_2; KQ) T_{q_1}^{(k_1)} W_{q_2}^{(k_2)}$$

$$= Q V_Q^{(K)} \tag{3.123}$$

$$[J_\pm, V_Q^{(K)}]$$

$$= \sum_{q_1 q_2} C(k_1 k_2 q_1 q_2; KQ)[J_\pm, (T_{q_1}^{(k_1)} W_{q_2}^{(k_2)})]$$

$$= \sum_{q_1 q_2} C(k_1 k_2 q_1 q_2; KQ)\{[J_\pm, T_{q_1}^{(k_1)}] W_{q_2}^{(k_2)} + T_{q_1}^{(k_1)} [J_\pm, W_{q_2}^{(k_2)}]\}$$

$$= \sum_{q_1 q_2} C(k_1 k_2 q_1 q_2; KQ)\{[(k_1 \mp q_1)(k_1 \pm q_1 + 1)]^{1/2} T_{q_1 \pm 1}^{(k_1)} W_{q_2}^{(k_2)}$$

$$+ [(k_2 \mp q_2)(k_2 \pm q_2 + 1)]^{1/2} T_{q_1}^{(k_1)} W_{q_2 \pm 1}^{(k_2)}\}$$

（在上式第一项中，令 $q_1' = q_1 \pm 1$；在上式第二项中，令 $q_2' = q_2 \pm 1$）

$$= \sum_{q_2} \sum_{q_1'} C(k_1 k_2 q_1' \mp 1, q_2; KQ)[(k_1 \pm q_1')(k_1 \mp q_1' + 1)]^{1/2} T_{q_1'}^{(k_1)} W_{q_2}^{(k_2)}$$

$$+ \sum_{q_1} \sum_{q_2'} C(k_1 k_2 q_1, q_2' \mp 1; KQ)[(k_2 \pm q_2')(k_2 \mp q_2' + 1)]^{1/2} T_{q_1}^{(k_1)} W_{q_2'}^{(k_2)}$$

（由于 q_1'，q_2' 均在对它们各自的求和当中，就如同改变积分变量的名称并不会改变积分值一样，我们将它们改回原来的名字也不会改变相应的求和值：）

$$= \sum_{q_1 q_2} T_{q_1}^{(k_1)} W_{q_2}^{(k_2)} \{C(k_1 k_2 q_1 \mp 1, q_2; KQ)[(k_1 \pm q_1)(k_1 \mp q_1 + 1)]^{1/2}$$

$$+ C(k_1 k_2 q_1, q_2 \mp 1; KQ)[(k_2 \pm q_2)(k_2 \mp q_2 + 1)]^{1/2}\}$$

（由方程(3.111)）

$$= [(K \mp Q)(K \pm Q + 1)]^{1/2} \sum_{q_1 q_2} C(k_1 k_2 q_1 q_2; K, Q \pm 1) T_{q_1}^{(k_1)} W_{q_2}^{(k_2)}$$

$$= [(K \mp Q)(K \pm Q + 1)]^{1/2} V_{Q \pm 1}^{(K)} \tag{3.124}$$

式(3.123)和式(3.124)的同时成立，证明了由式(3.122)所定义的 $V_Q^{(K)}$ 的确是一个不可约张量算符。

有了由式(3.122)所定义的 $V_Q^{(K)} \equiv [T^{(k_1)} \times W^{(k_2)}]_Q^{(K)}$，使我们掌握了一个很实用的手段，来计算由耦合基函数 $\{|\alpha j m\rangle\}$ 所构成的不可约张量算符矩阵元：

$$\langle \alpha j m \mid [T^{(k_1)} \times W^{(k_2)}]_Q^{(K)} \mid \alpha' j' m' \rangle$$

$$= (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & K & j' \\ -m & Q & m' \end{pmatrix} \langle \alpha j \| [T^{(k_1)} \times W^{(k_2)}]^{(K)} \| \alpha' j' \rangle$$

为了使今后的计算基本在物理因子中进行，需求 $\langle \alpha j \| [T^{(k_1)} \times W^{(k_2)}]^{(K)} \| \alpha' j' \rangle$ 的

值。为此，将上式两端同时乘上$(-1)^{j-m}\begin{pmatrix} j & K & j' \\ -m & Q & m' \end{pmatrix}$，再对$(mm')$求和，并注意到我们已经用过多次的 3-$j$ 符号平方和定理，可知

$$\langle \alpha j \| [T^{(k_1)} \times W^{(k_2)}]^{(K)} \| \alpha' j' \rangle$$
$$= [K] \sum_{mm'} (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & K & j' \\ -m & Q & m' \end{pmatrix} \langle \alpha j m \mid [T^{(k_1)} \times W^{(k_2)}]^{(K)}_Q \mid \alpha' j' m' \rangle \tag{3.125}$$

设 $T^{(k_1)}$定义在由$\{|\alpha_1 j_1 m_1\rangle\}$所张成的态空间内，$W^{(k_2)}$定义在由$\{|\alpha_2 j_2 m_2\rangle\}$所张成的态空间内；而$|\alpha j m\rangle = |(\alpha_1 j_1, \alpha_2 j_2) j m\rangle$，那么：为了给后续的计算打基础，先行计算

$$X \equiv \langle \alpha_1 j_1 \alpha_2 j_2 j m | T^{(k_1)}_{q_1} W^{(k_2)}_{q_2} | \alpha'_1 j'_1 \alpha'_2 j'_2 j' m' \rangle$$
$$= \langle \alpha_1 j_1 \alpha_2 j_2 j m \mid \sum_{m_1 m_2} \mid \alpha_1 j_1 m_1 \alpha_2 j_2 m_2 \rangle \langle \alpha_1 j_1 m_1 \alpha_2 j_2 m_2 \mid T^{(k_1)}_{q_1} W^{(k_2)}_{q_2}$$
$$\times \sum_{m'_1 m'_2} \mid \alpha'_1 j'_1 m'_1 \alpha'_2 j'_2 m'_2 \rangle \langle \alpha'_1 j'_1 m'_1 \alpha'_2 j'_2 m'_2 | \alpha'_1 j'_1 \alpha'_2 j'_2 j' m' \rangle$$
$$= \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m'_1 m'_2}} \langle \alpha_1 j_1 \alpha_2 j_2 j m \mid \alpha_1 j_1 m_1 \alpha_2 j_2 m_2 \rangle \langle \alpha_1 j_1 m_1 \mid T^{(k_1)}_{q_1} \mid \alpha'_1 j'_1 m'_1 \rangle$$
$$\times \langle \alpha'_1 j'_1 m'_1 \alpha'_2 j'_2 m'_2 | \alpha'_1 j'_1 \alpha'_2 j'_2 j' m' \rangle \langle \alpha_2 j_2 m_2 \mid W^{(k_2)}_{q_2} \mid \alpha'_2 j'_2 m'_2 \rangle$$
$$= [j, j']^{1/2} \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m'_1 m'_2}} (-1)^{j_1 - j_2 + m} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \langle \alpha_1 j_1 m_1 \mid T^{(k_1)}_{q_1} \mid \alpha'_1 j'_1 m'_1 \rangle$$
$$\times (-1)^{j'_1 - j'_2 + m'} \begin{pmatrix} j'_1 & j'_2 & j' \\ m'_1 & m'_2 & -m' \end{pmatrix} \langle \alpha_2 j_2 m_2 \mid W^{(k_2)}_{q_2} \mid \alpha'_2 j'_2 m'_2 \rangle$$
$$= [j, j']^{1/2} \langle \alpha_1 j_1 \| T^{(k_1)} \| \alpha'_1 j'_1 \rangle \langle \alpha_2 j_2 \| W^{(k_2)} \| \alpha'_2 j'_2 \rangle$$
$$\times \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m'_1 m'_2}} (-1)^{j_1 - j_2 + m} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} (-1)^{j_1 - m_1} \begin{pmatrix} j_1 & k_1 & j'_1 \\ -m_1 & q_1 & m'_1 \end{pmatrix}$$
$$\times (-1)^{j'_1 - j'_2 + m'} \begin{pmatrix} j'_1 & j'_2 & j' \\ m'_1 & m'_2 & -m' \end{pmatrix} (-1)^{j_2 - m_2} \begin{pmatrix} j_2 & k_2 & j'_2 \\ -m_2 & q_2 & m'_2 \end{pmatrix}$$

$\Bigg($因为$\begin{pmatrix} j_1 & j_3 & j_2 \\ m_1 & m_3 & m_2 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$，$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$，$j_1 + j_2 + j_3 =$一个整数$\Bigg)$

$$= [j, j']^{1/2} \langle \alpha_1 j_1 \| T^{(k_1)} \| \alpha'_1 j'_1 \rangle \langle \alpha_2 j_2 \| W^{(k_2)} \| \alpha'_2 j'_2 \rangle$$
$$\times \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m'_1 m'_2}} (-1)^{j_1 - j_2 + m} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} (-1)^{j_1 - m_1} \begin{pmatrix} j_1 & j'_1 & k_1 \\ m_1 & -m'_1 & -q_1 \end{pmatrix}$$

$$\times(-1)^{j_1'-j_2'+m'}(-1)^{j_1'+j_2'+j'}\begin{pmatrix} j_1' & j_2' & j' \\ -m_1' & -m_2' & m' \end{pmatrix}$$

$$\times(-1)^{j_2-m_2}\begin{pmatrix} j_2 & j_2' & k_2 \\ m_2 & -m_2' & -q_2 \end{pmatrix}$$

$$\left(\text{因为 } m-m_1-m_2=0\text{，否则}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix}=0\right)$$

$$=[j,j']^{1/2}\langle\alpha_1 j_1\|T^{(k_1)}\|\alpha_1' j_1'\rangle\langle\alpha_2 j_2\|W^{(k_2)}\|\alpha_2' j_2'\rangle$$

$$\times\sum_{\substack{m_1 m_2\\ m_1' m_2'}}(-1)^{j'+2j_1+2j_1'+m'}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_1' & j_2' & j' \\ -m_1' & -m_2' & m' \end{pmatrix}$$

$$\times\begin{pmatrix} j_1 & j_1' & k_1 \\ m_1 & -m_1' & -q_1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_2 & j_2' & k_2 \\ m_2 & -m_2' & -q_2 \end{pmatrix}\tag{3.126}$$

现在，将方程(3.125)中右边的不可约张量算符 $V_Q^{(K)}\equiv[T^{(k_1)}\times W^{(k_2)}]_Q^{(K)}$ 按定义式(3.122)打开，并将 $\langle\alpha j|$ 等记得详细点儿，$\langle\alpha j|\equiv\langle\alpha_1 j_1\alpha_2 j_2 j|$，可得

$$\langle\alpha_1 j_1\alpha_2 j_2 j\|[T^{(k_1)}\times W^{(k_2)}]^{(K)}\|\alpha_1' j_1'\alpha_2' j_2' j'\rangle$$

$$=[K]\sum_{mm'}(-1)^{j-m}\begin{pmatrix} j & K & j' \\ -m & Q & m' \end{pmatrix}$$

$$\times\langle\alpha jm\mid\sum_{q_1 q_2}C(k_1k_2q_1q_2;KQ)T_{q_1}^{(k_1)}W_{q_2}^{(k_2)}\mid\alpha' j' m'\rangle$$

现将 $\langle\alpha jm|$ 等按耦合成它们的基元角动量函数展开，并注意到已由式(3.126)准备好了的关于 X 的定义式，可知

$$\langle\alpha_1 j_1\alpha_2 j_2 j\|[T^{(k_1)}\times W^{(k_2)}]^{(K)}\|\alpha_1' j_1'\alpha_2' j_2' j'\rangle$$

$$=[K]\sum_{q_1 q_2}\sum_{mm'}X(-1)^{j-m}(-1)^{j+j'+K}\begin{pmatrix} j & j' & K \\ -m & m' & Q \end{pmatrix}$$

$$\times[K]^{1/2}(-1)^{k_1-k_2+Q}(-1)^{k_1+k_2+K}\begin{pmatrix} k_1 & k_2 & K \\ -q_1 & -q_2 & Q \end{pmatrix}\tag{3.127}$$

在式(3.127)两端对 Q 求和，由于式(3.127)左端与 Q 无关，于是求和得到的 $[K]$ 因子正好与右端的相消；并且整理式(3.127)右端的相因子：

$$\langle\alpha_1 j_1\alpha_2 j_2 j\|[T^{(k_1)}\times W^{(k_2)}]^{(K)}\|\alpha_1' j_1'\alpha_2' j_2' j'\rangle$$

$$=[K]^{1/2}\sum_{Q}\sum_{q_1 q_2}\sum_{mm'}X(-1)^{2j+j'+2K+2k_1-m+Q}\begin{pmatrix} j & j' & K \\ -m & m' & Q \end{pmatrix}\begin{pmatrix} k_1 & k_2 & K \\ -q_1 & -q_2 & Q \end{pmatrix}\tag{3.128}$$

将式(3.126)代入式(3.128)，可得

$$
\begin{aligned}
&\langle \alpha_1 j_1 \alpha_2 j_2 j \| [T^{(k_1)} \times W^{(k_2)}]^{(K)} \| \alpha_1' j_1' \alpha_2' j_2' j' \rangle \\
&= [j, j', K]^{1/2} \langle \alpha_1 j_1 \| T^{(k_1)} \| \alpha_1' j_1' \rangle \langle \alpha_2 j_2 \| W^{(k_2)} \| \alpha_2' j_2' \rangle \\
&\quad \times \sum_{Q} \sum_{q_1 q_2} \sum_{mm'} \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m_1' m_2'}} (-1)^{2j+j'+2K+2k_1-m+Q} (-1)^{j'+2j_1+2j_1'+m'} \begin{pmatrix} j & j' & K \\ -m & m' & Q \end{pmatrix} \\
&\quad \times \begin{bmatrix} k_1 & k_2 & K \\ -q_1 & -q_2 & Q \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_1' & j_2' & j' \\ -m_1' & -m_2' & m' \end{bmatrix} \\
&\quad \times \begin{bmatrix} j_1 & j_1' & k_1 \\ m_1 & -m_1' & -q_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_2 & j_2' & k_2 \\ m_2 & -m_2' & -q_2 \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{3.129}
$$

整理式(3.129)中的相因子,应为:$(-1)^{2(j+j'+K)+2(j_1+j_1'+k_1)+(Q-m+m')}=1$。这是因为:

第一,$Q-m+m'=0$,否则,式(3.129)求和中的$\begin{pmatrix} j & j' & K \\ -m & m' & Q \end{pmatrix}=0$;

第二,$j+j'+K=$一个整数,因为这三个元素同时出现在$\begin{pmatrix} j & j' & K \\ -m & m' & Q \end{pmatrix}$的上行;

第三,$j_1+j'_1+k_1=$一个整数,因为这三个元素同时出现在$\begin{bmatrix} j_1 & j_1' & k_1 \\ m_1 & -m_1' & -q_1 \end{bmatrix}$的上行。

所以,

$$
\begin{aligned}
&\langle \alpha_1 j_1 \alpha_2 j_2 j \| [T^{(k_1)} \times W^{(k_2)}]^{(K)} \| \alpha_1' j_1' \alpha_2' j_2' j' \rangle \\
&= [j, j', K]^{1/2} \langle \alpha_1 j_1 \| T^{(k_1)} \| \alpha_1' j_1' \rangle \langle \alpha_2 j_2 \| W^{(k_2)} \| \alpha_2' j_2' \rangle \\
&\quad \times \sum_{Q} \sum_{q_1 q_2} \sum_{mm'} \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m_1' m_2'}} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_1' & j_2' & j' \\ -m_1' & -m_2' & m' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_1 & k_2 & K \\ -q_1 & -q_2 & Q \end{bmatrix} \\
&\quad \times \begin{bmatrix} j_1 & j_1' & k_1 \\ m_1 & -m_1' & -q_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} j_2 & j_2' & k_2 \\ m_2 & -m_2' & -q_2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} j & j' & K \\ -m & m' & Q \end{pmatrix}
\end{aligned}
$$

注意到,上式中的求和与如下 9-j 符号的定义一样(见文献[28]),所以,

$$
\begin{aligned}
&\langle \alpha_1 j_1 \alpha_2 j_2 j \| [T^{(k_1)} \times W^{(k_2)}]^{(K)} \| \alpha_1' j_1' \alpha_2' j_2' j' \rangle \\
&= [j, j', K]^{1/2} \langle \alpha_1 j_1 \| T^{(k_1)} \| \alpha_1' j_1' \rangle \langle \alpha_2 j_2 \| W^{(k_2)} \| \alpha_2' j_2' \rangle \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ j_1' & j_2' & j' \\ k_1 & k_2 & K \end{Bmatrix}
\end{aligned} \tag{3.130}
$$

上述推导,虽略显麻烦,但所得结果是很有用的,因为它实现了矩阵元计算的完全物理因子化。不仅如此,仔细观察式(3.130)即可发现,这个结果是将不

可约张量的张量积算符在耦合态空间的约化矩阵元转化为各自子空间的约化矩阵元来计算的，因此它的实用性是不言而喻的。至此，我们完成了本分节的既定任务。

024-5 约化矩阵元的解耦公式

这里，为什么要提出这个命题呢？因为在将来要面对的实际问题中经常遇到如下情况：在一个约化矩阵元中，左右矢均为一个大的耦合空间中的基函数，而它们夹着的算符却只定义在该耦合空间的子空间之内。例如，欲求约化矩阵元 $\langle\alpha_1 j_1\alpha_2 j_2 j\|T^{(k)}\|\alpha_1' j_1'\alpha_2' j_2' j'\rangle$ 的值，而 $T^{(k)}$ 却只定义在由 $\{|\alpha_1 j_1 m_1\rangle\}$ 所张成的空间之内。面对这个问题，你当然可以用将左右矢进行解耦展开的老办法去做，但那太麻烦了，也辜负了我们在上一分节中向读者刚刚献上的那个利器(3.130)。现成的方法是，用单位算符 $C_0^{(0)}\equiv 1$ 去假扮那个缺失的 $W^{(k_2)}$：

$$
\begin{aligned}
&\langle\alpha_1 j_1\alpha_2 j_2 j\|T^{(k)}\|\alpha_1' j_1'\alpha_2' j_2' j'\rangle \\
\equiv&\langle\alpha_1 j_1\alpha_2 j_2 j\|[T^{(k)}\times C^{(0)}]^{(k)}\|\alpha_1' j_1'\alpha_2' j_2' j'\rangle \\
=&[j,j',k]^{1/2}\langle\alpha_1 j_1\|T^{(k)}\|\alpha_1' j_1'\rangle\langle\alpha_2 j_2\|C^{(0)}\|\alpha_2' j_2'\rangle\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ j_1' & j_2' & j' \\ k & 0 & k\end{Bmatrix}
\end{aligned}
$$

(因为由式(3.113) $\langle\alpha j\|C^{(0)}\|\alpha' j'\rangle=\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{jj'}[j]^{1/2}$，又因为 9-$j$ 符号任意两列(行)间共偶次对换的结果并不改变它的值(见文献[28]))

$$
=[j,j',k]^{1/2}\langle\alpha_1 j_1\|T^{(k)}\|\alpha_1' j_1'\rangle\delta_{\alpha_2\alpha_2'}\delta_{j_2 j_2'}[j_2]^{1/2}\begin{Bmatrix} j & j_1 & j_2 \\ j' & j_1' & j_2' \\ k & k & 0\end{Bmatrix}
$$

$\left(\right.$因为 $\begin{Bmatrix} a & b & e \\ c & d & e \\ f & f & 0\end{Bmatrix}=(-1)^{b+c+e+f}[e,f]^{-1/2}\begin{Bmatrix} a & b & e \\ d & c & f\end{Bmatrix}$(见文献[28])，又因为 6-$j$ 符号任意两列间共偶次对换的结果并不改变它的值(见文献[28])$\left.\right)$

$$
=\delta_{\alpha_2\alpha_2'}\delta_{j_2 j_2'}(-1)^{j_1+j_2+j'+k}[j,j']^{1/2}\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ j' & k & j_1'\end{Bmatrix}\langle\alpha_1 j_1\|T^{(k)}\|\alpha_1' j_1'\rangle \tag{3.131}
$$

若不可约张量算符 $W^{(k)}$ 只作用在由 $\{|\alpha_2 j_2 m_2\rangle\}$ 所张成的空间之内，则

$$
\begin{aligned}
&\langle\alpha_1 j_1\alpha_2 j_2 j\|W^{(k)}\|\alpha_1' j_1'\alpha_2' j_2' j'\rangle \\
=&\delta_{\alpha_1\alpha_1'}\delta_{j_1 j_1'}(-1)^{j_1+j_2'+j+k}[j,j']^{1/2}\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ k & j' & j_2'\end{Bmatrix}\langle\alpha_2 j_2\|W^{(k)}\|\alpha_2' j_2'\rangle
\end{aligned} \tag{3.132}
$$

方程(3.132)的推导可以经由两种途径完成:其一是通过类似于推出式(3.131)同样的过程来得到它;其二是利用式(3.52),$|j_2j_1jm\rangle=(-1)^{j_1+j_2-j}|j_1j_2jm\rangle$,先将$\langle\alpha_1j_1\alpha_2j_2j|$和$|\alpha'_1j'_1\alpha'_2j'_2j'\rangle$分别变换成$\langle\alpha_2j_2\alpha_1j_1j|$和$|\alpha'_2j'_2\alpha'_1j'_1j'\rangle$,然后再继承式(3.131)的结果。当然,第二种方法来得更简单,也更直截了当。

024-6　两个张量算符的标量积

作为 024-4 分节的一个特例,当积张量的秩为零时,就是本分节要讨论的内容。特别地设置本分节的目的是显而易见的,首先是为哈密顿(作为一个标量)矩阵元的计算服务的。

当在式(3.122)

$$V_Q^{(K)}\equiv[T^{(k_1)}\times W^{(k_2)}]_Q^{(K)}=\sum_{q_1q_2}C(k_1k_2q_1q_2;KQ)T_{q_1}^{(k_1)}W_{q_2}^{(k_2)}$$

中,$k_1=k_2=k,K=Q=0$ 时,则有

$$V_0^{(0)}\equiv[T^{(k)}\times W^{(k)}]_0^{(0)}=\sum_{q_1q_2}C(kkq_1q_2;00)T_{q_1}^{(k)}W_{q_2}^{(k)}$$

但因为

$$C(kkq_1q_2;00)=(-1)^{k-k+0}[0]^{1/2}\begin{pmatrix}k&k&0\\q_1&q_2&-0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}k&k&0\\q_1&q_2&0\end{pmatrix}$$

又因为 $q_1+q_2+0=0$,否则$\begin{pmatrix}k&k&0\\q_1&q_2&0\end{pmatrix}=0$,可设$-q_1=q_2=q$,还已知

$$\begin{pmatrix}k&k&0\\-q&q&0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}k&k&0\\q&-q&0\end{pmatrix}=(-1)^{k-q}[k]^{-1/2}=(-1)^{k+q}[k]^{-1/2}$$

所以,

$$\begin{aligned}V_0^{(0)}\equiv[T^{(k)}\times W^{(k)}]_0^{(0)}&=\sum_{q_1q_2}C(kkq_1q_2;00)T_{q_1}^{(k)}W_{q_2}^{(k)}\\&=(-1)^k[k]^{-1/2}\sum_q(-1)^qT_{-q}^{(k)}W_q^{(k)}\end{aligned}\tag{3.133}$$

由式(3.133)所定义的 $V_0^{(0)}$ 当然是一个标量,但在习惯上,两个同秩的不可约张量算符的标量积算符却另有定义:

$$\begin{aligned}Q\equiv T^{(k)}\cdot W^{(k)}&\equiv\sum_q(-1)^qT_{-q}^{(k)}W_q^{(k)}\\&=(-1)^k[k]^{1/2}V_0^{(0)}=(-1)^k[k]^{1/2}[T^{(k)}\times W^{(k)}]_0^{(0)}\end{aligned}\tag{3.134}$$

即习惯上的定义(3.134)等于将由式(3.122)对于一般张量算符的张量积定义所推出的标量积应有之义在相因子和归一化因子两处做了修改,当然这并不影响不可约张量集的基本概念。那么,为什么一定要改一下呢? 很显然,是因为人们过

去对于两矢量的标积早有定义；而在不可约张量分析下，作为($k=1$)张量的任一矢量又被方程(3.106)重新定义过；在不可约张量分析之下，为了使新定义的两矢量的标积与旧有的取得一致，故有此变：

$$
\begin{aligned}
Q &= \sum_{q=-1}^{1}(-1)^q T_{-q}^{(1)} W_q^{(1)} = -T_1^{(1)} W_{-1}^{(1)} + T_0^{(1)} W_0^{(1)} - T_{-1}^{(1)} W_1^{(1)} \\
&= \frac{1}{2}(T_x + \mathrm{i}T_y)(W_x - \mathrm{i}W_y) + T_z W_z + \frac{1}{2}(T_x - \mathrm{i}T_y)(W_x + \mathrm{i}W_y) \\
&= T_x W_x + T_y W_y + T_z W_z
\end{aligned}
\tag{3.135}
$$

可见，式(3.134)是符合两矢量标积的固有概念(3.135)的。

对于多电子原子结构的计算而言，人们之所以对两个同秩不可约张量的标量积表现出极大的兴趣，归根到底，是因为他们总要面对两两电子间的库仑相互作用算符(1.61)：

$$
\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \sum_{q=-k}^{k} (-1)^q C_{-q}^{(k)}(\theta_1,\phi_1) C_q^{(k)}(\theta_2,\phi_2)
$$

一般地，这里因为有了式(3.134)，便可将式(1.61)简写为

$$
\frac{1}{r_{tu}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} C_{(t)}^{(k)} \cdot C_{(u)}^{(k)}
\tag{3.136}
$$

注意，在(3.136)中，r_{tu}^{-1}用于一般性地表示电子t和电子u之间的库仑作用势能；特别要注意的是，出现在$C_{(t)}^{(k)}$下角标的(t)并不表示它是作为$C^{(k)}$的一个元的含义；(t)只用以表示该$C^{(k)}$是归属于电子t的。在如此记法下，原来的q就没有地方可写了?！正是如此，因为此后在大多情况下计算只在物理因子内进行，也就不必去管q了；如果在个别情况下的确需要同时标记两者，仍将它详写为$C_q^{(k)}(t)$就是了。

因为有了式(3.134)，我们在式(1.23)中所定义的旋轨相互作用算符也可写成如下两(1)秩张量的标量积算符：

$$
\xi(r)\vec{l} \cdot \vec{s} = \xi(r)[l^{(1)} \cdot s^{(1)}]
\tag{3.137}
$$

现在，我们考察两个(同秩)不可约张量算符标量积矩阵元的算法：

$$
\begin{aligned}
&\langle \alpha jm | T^{(k)} \cdot W^{(k)} | \alpha' j' m' \rangle \\
&= \langle \alpha jm \Big| \sum_q (-1)^q T_{-q}^{(k)} W_q^{(k)} \Big| \alpha' j' m' \rangle \\
&= \sum_q (-1)^q \langle \alpha jm \Big| T_{-q}^{(k)} \sum_{\alpha'' j'' m''} \Big| \alpha'' j'' m'' \rangle \langle \alpha'' j'' m'' | W_q^{(k)} | \alpha' j' m' \rangle \\
&= \sum_{\alpha'' j''} \sum_{q m''} (-1)^q \langle \alpha jm | T_{-q}^{(k)} | \alpha'' j'' m'' \rangle \langle \alpha'' j'' m'' | W_q^{(k)} | \alpha' j' m' \rangle
\end{aligned}
$$

(因为由式(3.112)，$\langle \alpha jm | T_q^{(k)} | \alpha' j' m' \rangle = (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \langle \alpha j \| T^{(k)} \|$

$$\alpha' j'\rangle) = \sum_{\alpha'' j''} \langle \alpha j \| T^{(k)} \| \alpha'' j''\rangle \langle \alpha'' j'' \| W^{(k)} \| \alpha' j'\rangle$$

$$\times \sum_{qm''} (-1)^{q} (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & k & j'' \\ -m & -q & m'' \end{pmatrix} (-1)^{j''-m''} \begin{pmatrix} j'' & k & j' \\ -m'' & q & m' \end{pmatrix}$$

$\Bigg($因为$\begin{pmatrix} j & k & j'' \\ -m & -q & m'' \end{pmatrix} = (-1)^{j+k+j''} \begin{pmatrix} j'' & k & j \\ m'' & -q & -m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j'' & k & j \\ -m'' & q & m \end{pmatrix}$，又因为$(j''-m'')$为整数，所以$(-1)^{j''-m''} = (-1)^{j''-m''} \cdot (-1)^{-2(j''-m'')} = (-1)^{-j''+m''}$，还因为$(-1)^{q} = (-1)^{-q}$；而且$m''-q-m=0$，否则$\begin{pmatrix} j'' & k & j \\ m'' & -q & -m \end{pmatrix} = 0 \Bigg)$

$$= \sum_{\alpha'' j''} \langle \alpha j \| T^{(k)} \| \alpha'' j''\rangle \langle \alpha'' j'' \| W^{(k)} \| \alpha' j'\rangle (-1)^{j-j''}$$

$$\times \sum_{qm''} \begin{pmatrix} j'' & k & j \\ -m'' & q & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j'' & k & j' \\ -m'' & q & m' \end{pmatrix}$$

$\Bigg($因为$\sum_{qm''} \begin{pmatrix} j'' & k & j \\ -m'' & q & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j'' & k & j' \\ -m'' & q & m' \end{pmatrix} = [j]^{-1} \delta_{jj'} \delta_{mm'}$，见文献[28]$\Bigg)$

$$= \delta_{jj'} \delta_{mm'} [j]^{-1} \sum_{\alpha'' j''} (-1)^{j-j''} \langle \alpha j \| T^{(k)} \| \alpha'' j''\rangle \langle \alpha'' j'' \| W^{(k)} \| \alpha' j'\rangle \tag{3.138}$$

方程(3.138)表明，任一标量积(算符)矩阵都是关于j，m对角的，且与m无关，这一结果当然是普遍的、合理的。

式(3.138)的功绩在于实现了计算结果的完全物理因子化，但是它本身的实用性并不是很强，因为$\{|\alpha j m\rangle\}$往往是耦合基$\{|\alpha_1 j_1 m_1 \alpha_2 j_2 m_2 j m\rangle\}$。所以，推演到式了(3.138)，还不应结束，好在我们已经有了方程(3.131)和(3.132)，若$T^{(k)}$只作用在由$\{|\alpha_1 j_1 m_1\rangle\}$所张成的子空间内，而$W^{(k)}$只作用在由$\{|\alpha_2 j_2 m_2\rangle\}$所张成的子空间内，则(3.138)可继续推演下去：

$$\langle \alpha j m \mid T^{(k)} \cdot W^{(k)} \mid \alpha' j' m'\rangle$$

$$= \langle \alpha_1 j_1 \alpha_2 j_2 j m \mid T^{(k)} \cdot W^{(k)} \mid \alpha'_1 j'_1 \alpha'_2 j'_2 j' m'\rangle$$

$$= \delta_{jj'} \delta_{mm'} [j]^{-1} \sum_{\alpha'' j''} (-1)^{j-j''} \langle \alpha j \| T^{(k)} \| \alpha'' j''\rangle \langle \alpha'' j'' \| W^{(k)} \| \alpha' j'\rangle$$

$$= \delta_{jj'} \delta_{mm'} [j]^{-1} \sum_{j''} \sum_{\substack{\alpha''_1 j''_1 \\ \alpha''_2 j''_2}} (-1)^{j-j''} \langle \alpha_1 j_1 \| T^{(k)} \| \alpha''_1 j''_1\rangle \langle \alpha''_2 j''_2 \| W^{(k)} \| \alpha'_2 j'_2\rangle$$

$$\times \delta_{\alpha_2 \alpha''_2} \delta_{j_2 j''_2} (-1)^{j_1+j_2+j''+k} [j, j'']^{1/2} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ j'' & k & j''_1 \end{Bmatrix}$$

$$\times \delta_{\alpha''_1 \alpha'_1} \delta_{j''_1 j'_1} (-1)^{j''_1+j'_2+j''+k} [j'', j']^{1/2} \begin{Bmatrix} j''_1 & j''_2 & j'' \\ k & j' & j'_2 \end{Bmatrix}$$

$$= \delta_{jj'} \delta_{mm'} [j]^{-1} \sum_{j''} (-1)^{j-j''} \langle \alpha_1 j_1 \| T^{(k)} \| \alpha'_1 j'_1\rangle \langle \alpha_2 j_2 \| W^{(k)} \| \alpha'_2 j'_2\rangle$$

$$\times (-1)^{j_1+j_2+j''+k} [j, j'']^{1/2} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ j'' & k & j'_1 \end{Bmatrix}$$

$$\times(-1)^{j_1'+j_2'+j''+k}[j'',j']^{1/2}\begin{Bmatrix} j_1' & j_2 & j'' \\ k & j' & j_2' \end{Bmatrix}$$

（注意，将 $\delta_{jj'}$ 考虑进去，又整理相因子，可继续）

$$=\delta_{jj'}\delta_{mm'}(-1)^{j+j_2+j_1'}\langle\alpha_1 j_1\|T^{(k)}\|\alpha_1' j_1'\rangle\langle\alpha_2 j_2\|W^{(k)}\|\alpha_2' j_2'\rangle$$

$$\times\sum_{j''}(-1)^{j_1+j_2'+j''}[j'']\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ j'' & k & j_1' \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} j_1' & j_2 & j'' \\ k & j & j_2' \end{Bmatrix}$$

$\left(\text{因为 } 6\text{-}j \text{ 符号各列可随便交换而不改变它的值，又因为}\begin{Bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix} d & e & c \\ a & b & f \end{Bmatrix}\right)$

$$=\delta_{jj'}\delta_{mm'}(-1)^{j+j_2+j_1'}\langle\alpha_1 j_1\|T^{(k)}\|\alpha_1' j_1'\rangle\langle\alpha_2 j_2\|W^{(k)}\|\alpha_2' j_2'\rangle$$

$$\times\sum_{j''}(-1)^{j_1+j_2'+j''}[j'']\begin{Bmatrix} j_2 & j & j_1 \\ k & j_1' & j'' \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} j_2 & k & j_2' \\ j & j_1' & j'' \end{Bmatrix}$$

$\Big($再由 6-j 符号的求和性质：

$$\sum_{l_3}(-1)^{j_3+j+l_3}[l_3]\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} j_1 & l_1 & j \\ j_2 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_2 & l_1 & j \end{Bmatrix}\text{，见文献[28]}\Big)$$

$$=\delta_{jj'}\delta_{mm'}(-1)^{j_1'+j_2+j}\begin{Bmatrix} j_2 & j & j_1 \\ j_1' & k & j_2' \end{Bmatrix}\langle\alpha_1 j_1\|T^{(k)}\|\alpha_1' j_1'\rangle\langle\alpha_2 j_2\|W^{(k)}\|\alpha_2' j_2'\rangle$$

$$\left(\text{但}\begin{Bmatrix} j_2 & j & j_1 \\ j_1' & k & j_2' \end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ j_2' & j_1' & k \end{Bmatrix}\right)$$

$$=\delta_{jj'}\delta_{mm'}(-1)^{j_1'+j_2+j}\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ j_2' & j_1' & k \end{Bmatrix}\langle\alpha_1 j_1\|T^{(k)}\|\alpha_1' j_1'\rangle\langle\alpha_2 j_2\|W^{(k)}\|\alpha_2' j_2'\rangle \tag{3.139}$$

方程(3.139)在多电子原子结构计算中是非常有用的：它不仅实现了计算的完全物理因子化；而且同时实现了耦合角动量的解耦操作，使不可约张量算符直接作用在各自的子空间之内；不仅如此，当式(3.139)中的约化矩阵元仍然存在态空间大于张量算符的作用空间时，便可利用式(3.131)和式(3.132)继续解耦，直到态空间与张量算符的作用空间相符。因此，我们今后将经常用到它。

024-7 单位张量算符

为了在计算上的方便，本分节引入单位不可约张量算符 $u^{(k)}$，它只作用在空间坐标(不作用在自旋坐标)之上，并且如此归一化：

$$\langle l\|u^{(k)}\|l'\rangle=1 \tag{3.140}$$

(lkl')满足已在式(1.73)和式(1.74)间定义过的三角形关系 $\delta(lkl')$。

当 $k=1$ 时，有定义

$$u_q^{(1)}=\frac{J_q^{(1)}}{\langle l\|J^{(1)}\|l'\rangle} \tag{3.141}$$

当式(3.140)中的(l,k,l')三者除满足三角形关系 $\delta(lkl')$外，若还满足$(l+k+l')$等于偶数的条件，则有定义

$$u_q^{(k)}=\frac{C_q^{(k)}}{\langle l\|C^{(k)}\|l'\rangle} \tag{3.142}$$

单位不可约张量算符 $u^{(k)}$ 在如此定义之下，l 和 l' 两数值并不由 $u^{(k)}$ 来标记，而是由 $u^{(k)}$ 用于矩阵元计算中的具体环境简单地推断出来：

$$\langle\cdots l(i)\cdots|C_q^{(k)}(i)|\cdots l'(i)\cdots\rangle=\langle l\|C^{(k)}\|l'\rangle\langle\cdots l(i)\cdots|u_q^{(k)}(i)|\cdots l'(i)\cdots\rangle \tag{3.143}$$

对于由 w 个同科电子组成的未满支壳层 l^w 而言，还可进一步定义一个对称的单位张量算符：

$$U^{(k)}\equiv\sum_{i=1}^{w}u_{(i)}^{(k)} \tag{3.144}$$

有了式(3.144)之后，可以利用式(3.87)

$$|l^w\alpha LS\rangle=\sum_{\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S}}(l^{w-1}\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S}\,|\}l^w\alpha LS)\,|(l^{w-1}\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S},l)\alpha LS\rangle$$

和式(3.132)

$$\begin{aligned}&\langle\alpha_1j_1\alpha_2j_2j\|W^{(k)}\|\alpha_1'j_1'\alpha_2'j_2'j'\rangle\\&=\delta_{\alpha_1\alpha_1'}\delta_{j_1j_1'}(-1)^{j_1+j_2'+j+k}[j,j']^{1/2}\begin{Bmatrix}j_1&j_2&j\\k&j'&j_2'\end{Bmatrix}\langle\alpha_2j_2\|W^{(k)}\|\alpha_2'j_2'\rangle\end{aligned}$$

以及式(3.140)

$$\langle l\|u^{(k)}\|l'\rangle=1$$

计算 $U^{(k)}$ 的约化矩阵元：

$$\begin{aligned}&\langle l^w\alpha LS\|U^{(k)}\|l^w\alpha'L'S'\rangle\\&=w\langle l^w\alpha LS\|u_{(w)}^{(k)}\|l^w\alpha'L'S'\rangle\\&=\delta_{SS'}w\sum_{\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S}}\sum_{\bar{\alpha}'\bar{L}'\bar{S}'}(l^w\alpha LS\{|\,l^{w-1}\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S})(l^{w-1}\bar{\alpha}'\bar{L}'\bar{S}'\,|\}l^w\alpha'L'S')\\&\quad\times\langle(l^{w-1}\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S},l)L\|u_{(w)}^{(k)}\|(l^{w-1}\bar{\alpha}'\bar{L}'\bar{S}',l)L'\rangle\\&=\delta_{SS'}w(-1)^{l+L+k}[L,L']^{1/2}\sum_{\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S}}(-1)^{\bar{L}}\begin{Bmatrix}\bar{L}&l&L\\k&L'&l\end{Bmatrix}\langle l\|u_{(w)}^{(k)}\|l\rangle\\&\quad\times(l^w\alpha LS\{|l^{w-1}\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S})(l^{w-1}\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S}|\}l^w\alpha'L'S')\\&=\delta_{SS'}w(-1)^{l+L+k}[L,L']^{1/2}\sum_{\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S}}(-1)^{\bar{L}}\begin{Bmatrix}l&k&l\\L&\bar{L}&L'\end{Bmatrix}\\&\quad\times(l^w\alpha LS\{|\,l^{w-1}\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S})(l^{w-1}\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S}\,|\}l^w\alpha'L'S')\end{aligned} \tag{3.145}$$

可见,式(3.145)将在计算同科电子间库仑相互作用能时发挥重要作用。

注意到,在式(3.145)中的 6-j 符号$\begin{Bmatrix} l & k & l \\ L & \bar{L} & L' \end{Bmatrix}$的上行源于 $C^{(k)}$ 的约化矩阵元,所以,$(k+l+l)=\text{even}$,于是 k 为偶数。考虑到,若想该 6-j 符号的值不为零,从而使整个矩阵元不为零的必要条件是:在(l,k,l)之间满足三角形关系$\delta(lkl)$,所以其值应在 $0\leqslant k\leqslant 2l$ 区间;再有,该 6-j 符号也要求在(L,k,L')之间满足三角形关系 $\delta(LkL')$。又注意到,CFP 是对称的,特别注意到式(3.145)中的相因子$(-1)^L$,所以有 $U^{(k)}$ 约化矩阵元的对称性质:

$$\langle l^w\alpha'L'S'\|U^{(k)}\|l^w\alpha LS\rangle=(-1)^{L'-L}\langle l^w\alpha LS\|U^{(k)}\|l^w\alpha'L'S'\rangle \tag{3.146}$$

特别地,当式(3.145)中的 $k=0$ 时,可知

$$\begin{Bmatrix} l & k & l \\ L & \bar{L} & L' \end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix} l & \bar{L} & L' \\ L & k & l \end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix} l & L' & \bar{L} \\ L & l & k \end{Bmatrix}\Rightarrow\begin{Bmatrix} l & L' & \bar{L} \\ L & l & 0 \end{Bmatrix}$$

但

$$\begin{Bmatrix} l & L' & \bar{L} \\ L & l & 0 \end{Bmatrix}=\delta(lL'\bar{L})\delta_{ll}\delta_{L'L}\frac{(-1)^{l+L'+\bar{L}}}{[l,L']^{1/2}}\text{(见文献[28]的式(5.29))}$$

又由于 CFP 的正交归一性:

$$\sum_{\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S}}(l^w\alpha LS\{|\ l^{w-1}\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S})(l^{w-1}\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S}\ |\}l^w\alpha'LS)=\delta_{\alpha\alpha'} \tag{3.147}$$

可以推出

$$\begin{aligned}
&\langle l^w\alpha LS\|U^{(0)}\|l^w\alpha'L'S'\rangle\\
&=\delta_{SS'}\delta_{LL'}w\frac{[L]^{1/2}}{[l]^{1/2}}\sum_{\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S}}(l^w\alpha LS\{|\ l^{w-1}\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S})(l^{w-1}\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S}\ |\}l^w\alpha'LS)\\
&=\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{LL'}\delta_{SS'}w\left(\frac{2L+1}{2l+1}\right)^{1/2}
\end{aligned} \tag{3.148}$$

当 $k=1$ 时,由式(3.141)

$$u_q^{(1)}=\frac{J_q^{(1)}}{\langle l\|J^{(1)}\|l'\rangle}$$

和式(3.114)

$$\langle\alpha j\|J^{(1)}\|\alpha'j'\rangle=\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{jj'}[j(j+1)(2j+1)]^{1/2}$$

可知

$$\begin{aligned}
&\langle l^w\alpha LS\|U^{(1)}\|l^w\alpha'L'S'\rangle\\
&=\left\langle l^w\alpha LS\left\|\frac{J^{(1)}}{\langle l\|J^{(1)}\|l\rangle}\right\|l^w\alpha'L'S'\right\rangle\\
&=\frac{\langle l^w\alpha LS\|J^{(1)}\|l^w\alpha'L'S'\rangle}{\langle l\|J^{(1)}\|l\rangle}\\
&=\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{LL'}\delta_{SS'}\left[\frac{L(L+1)(2L+1)}{l(l+1)(2l+1)}\right]^{1/2}
\end{aligned} \tag{3.149}$$

最后，让我们验算一下上面所得结果之间是否自洽：

对于在满层外只有一个单占据支壳层($w=1$)的组态而言，矩阵元蜕变为

$$\langle l^w \alpha LS \| U^{(k)} \| l^w \alpha' L' S' \rangle \Rightarrow \langle ({}^1S, l)^2 L \| U^{(k)} \| ({}^1S, l)^2 L \rangle, L=l$$

当 $k=1$ 时，根据式(3.149)，考虑到 $L=l$，

$$\langle ({}^1S, l)^2 L \| U^{(1)} \| ({}^1S, l)^2 L \rangle = 1 \tag{3.150}$$

式(3.150)与单位张量算符的定义式(3.140)是一致的：

$$\langle l \| u^{(k)} \| l' \rangle = 1$$

当 $k=\text{even}$ 时，根据式(3.145)：考虑到这时的 $L=l$，CFP 为 1，$\bar{L}=0$，于是

$$\langle ({}^1S, l)^2 L \| U^{(k)} \| ({}^1S, l)^2 L \rangle = [l] \begin{Bmatrix} l & k & l \\ l & 0 & l \end{Bmatrix} = [l] \begin{Bmatrix} l & l & k \\ l & l & 0 \end{Bmatrix} = 1 \tag{3.151}$$

式(3.151)仍与单位张量算符的定义式(3.140)是一致的：

$$\langle l \| u^{(k)} \| l' \rangle = 1$$

再加上可以证明：

$$\langle l^{0\,1}S \| U^{(k)} \| l^{0\,1}S \rangle = \langle l^{2(2l+1)\,1}S \| U^{(k)} \| l^{2(2l+1)\,1}S \rangle = 0, \quad k>0 \tag{3.152}$$

将式(3.150)～式(3.152)总括起来看，可知在单位不可约张量约化矩阵元的运算中，满壳层的效应是不必顾及的，因为我们即将在 025-3 分节中看到，满壳层电子对于原子总能量的贡献只存在于组态平均能量 E_{av} 之中，而 E_{av} 总要首先单独计算的(我们已在 08-1 节中看到，E_{av} 的计算完全可以避开不可约张量分析)。所以满壳层效应被排除在外，对于旨在计算一个组态之内各能级分裂的单位不可约张量约化矩阵元的运算而言，是一件化简的好事。

在单位不可约张量约化矩阵元的运算中，还涉及一些其他问题，比如，在 $w \leqslant 2l+1$(占据数小于或等于半满)与 $w'=2(2l+1)-w$(占据数大于半满)的两组态的 LS 耦合项间，单位不可约张量约化矩阵元相互关系中的相因子约定；当 $w=2l+1$时，在先辈数 v 不同的两个 LS 耦合项间，单位不可约张量约化矩阵元的性质等。由于它们并不经常用到，在此就不再详述了。有用到它们的读者，可以参阅 Cowan 的书[44]以及那里所列的参考文献。

024-8　双张量算符

定义双张量算符的目的具有非常具体而实际的指向：为了便于计算旋轨相互作用矩阵元(当然还有其他的用场)。读者应当会记得，本书所采用的基函数几乎完全是 LS 耦合的，而旋轨相互作用哈密顿量却是对称的单电子算符。面对这个问题，有的读者可能会想到表象变换(即从 LS 耦合基变到 jj 耦合基)的办法；本分节即将讨论的双张量算符提供了另外一条途径，这条途径的特点是：当情况非常简单时，用它做起来略显麻烦；而当情况很复杂时，用它做起来却相对简单了。因此，双张量算符还是一个很实用的好东西。

在一单个的矩阵元标记中，为了既能数学地区分性质不同的约化矩阵元，又能维持 LS 耦合标识 αLS 的完整性不变，定义一个双张量算符是方便的：

$$T^{(k\kappa)} \tag{3.153}$$

它的秩为(k,κ)，它的行为是，若它作用在一个 LS 耦合基函数$|\alpha LS\rangle$上（注意到该基函数的特点是 L 部分与 S 部分以两个彼此独立因子的形式乘在一起的）时，可以分别考虑它对基函数中两因子的作用：当它作用在 L 部分时，其后果与一个 $T^{(k)}$ 的一样；而当它作用在 S 部分时，其后果又与一个 $T^{(\kappa)}$ 的一样。

为了在这里的实际目的着想，我们当然最关注的是

$$v^{(k1)} \equiv u^{(k)} s^{(1)} \tag{3.154}$$

由式(3.116)

$$\langle s \| s^{(1)} \| s \rangle = \left[\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot 2\right]^{1/2} = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2}$$

和式(3.140)

$$\langle l \| u^{(k)} \| l' \rangle = 1$$

可知

$$\langle ls \| v^{(k1)} \| l's \rangle = \langle l \| u^{(k)} \| l' \rangle \langle s \| s^{(1)} \| s \rangle = (3/2)^{1/2} \tag{3.155}$$

对于由 w 个同科电子构成的支壳层 l^w 而言，可以定义一个对称双张量算符：

$$V^{(k1)} \equiv \sum_{i=1}^{w} v_{(i)}^{(k1)} = \sum_{i=1}^{w} u_{(i)}^{(k)} s_{(i)}^{(1)} \tag{3.156}$$

类似于式(3.145)的推导过程，有

$$\begin{aligned}
&\langle l^w \alpha LS \| V^{(k1)} \| l^w \alpha' L' S' \rangle \\
&= w \sum_{\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S}} (l^w \alpha LS\{ | l^{w-1}\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S})(l^{w-1}\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S} | \} l^w \alpha' L' S') \\
&\quad \times \langle (l^{w-1}\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S}, ls) LS \| u_{(w)}^{(k)} s_{(w)}^{(1)} \| (l^{w-1}\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S}, ls) L' S' \rangle \\
&= (3/2)^{1/2} w (-1)^{l+L+k} [L, L', S, S']^{1/2} \sum_{\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S}} (-1)^{\bar{L}+\bar{S}+S+3/2} \\
&\quad \times \begin{Bmatrix} \bar{L} & l & L \\ k & L' & l \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \bar{S} & s & S \\ 1 & S' & s \end{Bmatrix} (l^w \alpha LS\{ | l^{w-1}\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S})(l^{w-1}\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S} | \} l^w \alpha' L' S') \\
&\left(\text{因为} \begin{Bmatrix} \bar{L} & l & L \\ k & L' & l \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} l & l & k \\ L & L' & \bar{L} \end{Bmatrix}, \begin{Bmatrix} \bar{S} & s & S \\ 1 & S' & s \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} s & s & 1 \\ S & S' & \bar{S} \end{Bmatrix} \right) \\
&= (3/2)^{1/2} w (-1)^{l+L+k} [L, L', S, S']^{1/2} \sum_{\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S}} (-1)^{\bar{L}+\bar{S}+S+3/2} \\
&\quad \times \begin{Bmatrix} l & l & k \\ L & L' & \bar{L} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} s & s & 1 \\ S & S' & \bar{S} \end{Bmatrix} (l^w \alpha LS\{ | l^{w-1}\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S})(l^{w-1}\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S} | \} l^w \alpha' L' S')
\end{aligned} \tag{3.157}$$

注意到，在式(3.157)中，k 出现在 6-j 符号 $\begin{Bmatrix} l & l & k \\ L & L' & \bar{L} \end{Bmatrix}$ 中，所以 $k=\text{even}$，应有

$\delta(llk)$，且它的取值范围是 $0\leqslant k\leqslant 2l$；当然，该 6-j 符号也要求有 $\delta(LL'k)$。同样，6-j 符号 $\begin{Bmatrix} s & s & 1 \\ S & S' & \bar{S} \end{Bmatrix}$ 也要求 $\delta(SS'1)$。于是，类似于得到 $U^{(k)}$ 的约化矩阵元的对称性质(3.146)

$$\langle l^w\alpha'L'S'\|U^{(k)}\|l^w\alpha LS\rangle=(-1)^{L'-L}\langle l^w\alpha LS\|U^{(k)}\|l^w\alpha'L'S'\rangle$$

时同样的道理，也可得到 $V^{(k1)}$ 的约化矩阵元的对称性质

$$\langle l^w\alpha'L'S'\|V^{(k1)}\|l^w\alpha LS\rangle=(-1)^{L'-L+S'-S}\langle l^w\alpha LS\|V^{(k1)}\|l^w\alpha'L'S'\rangle \quad (3.158)$$

特别地，当 $k=0$ 时，考虑到式(3.142)、式(3.119)和式(3.114)

$$u_q^{(k)}=\frac{C_q^{(k)}}{\langle l\|C^{(k)}\|l'\rangle}$$

$$\langle l\|C^{(0)}\|l'\rangle=\delta_{ll'}[l]^{1/2}$$

$$\langle\alpha j\|J^{(1)}\|\alpha'j'\rangle=\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{jj'}[j(j+1)(2j+1)]^{1/2}$$

可知

$$\begin{aligned}&\langle l^w\alpha LS\|V^{(0\,1)}\|l^w\alpha'L'S'\rangle\\&=\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{LL'}\delta_{SS'}\left[\frac{(2L+1)}{(2l+1)}S(S+1)(2S+1)\right]^{1/2}\end{aligned} \quad (3.159)$$

最后，让我们验算一下上面所得结果之间是否自洽：

对于在满层外只有一个单占据支壳层($w=1$)的组态而言，矩阵元蜕变为

$$\langle l^w\alpha LS\|V^{(k1)}\|l^w\alpha'L'S'\rangle\Rightarrow\langle(^1S,ls)^2L\|V^{(k1)}\|(^1S,ls)^2L\rangle,\quad L=l$$

当 $k=0$ 时，由式(3.159)可知

$$\langle(^1S,ls)^2L\|V^{(0\,1)}\|(^1S,ls)^2L\rangle=(3/2)^{1/2} \quad (3.160)$$

与式(3.154)结果一致：

$$\langle ls\|v^{(k1)}\|l's\rangle=\langle l\|u^{(k)}\|l'\rangle\langle s\|s^{(1)}\|s\rangle=(3/2)^{1/2}$$

当 $k=\text{even}\neq 0$ 时，由式(3.157)附加条件：$\bar{L}=\bar{S}=0$，$L=l$，CFP 为 1，可知

$$\begin{aligned}&\langle(^1S,ls)^2L\|V^{(k1)}\|(^1S,ls)^2L\rangle\\&=(3/2)^{1/2}[l,s]\begin{Bmatrix} l & l & k \\ l & l & 0 \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} s & s & 1 \\ s & s & 0 \end{Bmatrix}\\&=(3/2)^{1/2}\end{aligned} \quad (3.161)$$

仍与式(3.154)结果一致。

再加上可以证明：

$$\langle l^{0\,1}S\|V^{(k1)}\|l^{0\,1}S\rangle=\langle l^{2(2l+1)\,1}S\|V^{(k1)}\|l^{2(2l+1)\,1}S\rangle=0 \quad (3.162)$$

将式(3.160)～式(3.162)总括起来看，可知在双张量算符约化矩阵元的运算中也不必顾及满壳层效应。

024-9　单电子组态的旋轨相互作用矩阵元

为了让读者集中熟悉一下 Racah 方法的运用，我们将在下面的几个分节中连

续给出在较为简单的情况下若干典型矩阵元的算例。在本分节中,我们讨论单电子组态(即在满层之外只有一个电子占据着某一支壳层的组态)的旋轨相互作用矩阵元的计算。

应用式(3.137)、式(3.141)、式(3.139)、式(3.154)和式(3.115)等如下5个方程的结果:

$$\xi(r)\vec{l}\cdot\vec{s}=\xi(r)[l^{(1)}\cdot s^{(1)}]$$

$$u_q^{(1)}=\frac{J_q^{(1)}}{\langle l\|J^{(1)}\|l'\rangle}$$

$$\langle\alpha_1 j_1\alpha_2 j_2 jm\mid T^{(k)}\cdot W^{(k)}\mid\alpha'_1 j'_1\alpha'_2 j'_2 j'm'\rangle$$
$$=\delta_{jj'}\delta_{mm'}(-1)^{j'_1+j_2+j}\begin{Bmatrix}j_1 & j_2 & j\\ j'_2 & j'_1 & k\end{Bmatrix}\langle\alpha_1 j_1\|T^{(k)}\|\alpha'_1 j'_1\rangle\langle\alpha_2 j_2\|W^{(k)}\|\alpha'_2 j'_2\rangle$$

$$\langle ls\|v^{(k1)}\|l's\rangle=\langle l\|u^{(k)}\|l'\rangle\langle s\|s^{(1)}\|s\rangle=\left(\frac{3}{2}\right)^{1/2}$$

$$\langle l\|l^{(1)}\|l\rangle=[l(l+1)(2l+1)]^{1/2}$$

计算一个单电子组态的旋轨相互作用矩阵元 d:

$$\begin{aligned}d&=\langle lsjm\mid l^{(1)}\cdot s^{(1)}\mid lsj'm'\rangle\\&=\langle l\|l^{(1)}\|l\rangle\langle lsjm\mid u^{(1)}\cdot s^{(1)}\mid lsj'm'\rangle\\&=\langle l\|l^{(1)}\|l\rangle\delta_{jj'}\delta_{mm'}(-1)^{l+s+j}\begin{Bmatrix}l & s & j\\ s & l & 1\end{Bmatrix}\langle ls\|v^{(11)}\|ls\rangle\\&=\delta_{jj'}\delta_{mm'}\left[\frac{3}{2}l(l+1)(2l+1)\right]^{\frac{1}{2}}(-1)^{l+s+j}\begin{Bmatrix}l & s & j\\ s & l & 1\end{Bmatrix}\end{aligned}$$

(但 $(-1)^{l+s+j}\begin{Bmatrix}l & s & j\\ s & l & 1\end{Bmatrix}=\dfrac{j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)}{2[l(1+1)(2l+1)s(s+1)(2s+1)]^{\frac{1}{2}}}$,见文献[28])

$$=\delta_{jj'}\delta_{mm'}2^{-1}[j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)]\tag{3.163}$$

式(3.163)与我们过去熟知的结果是一样的:

$$\begin{aligned}d&=\langle lsjm\mid\vec{l}\cdot\vec{s}\mid lsj'm'\rangle\\&=\langle lsjm\mid 2^{-1}(\vec{j}^2-\vec{l}^2-\vec{s}^2)\mid lsj'm'\rangle\\&=\delta_{jj'}\delta_{mm'}2^{-1}[j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)]\end{aligned}$$

相比之下,正像我们所说过的,在简单的情况下,Racah 方法反倒麻烦一些;但当遇到基函数为诸如(l^w, $1<w<2(2l+1)-1$)这样的较复杂的情况时,Racah 方法的优越性就将显露出来了:它无需做 CFP 展开和表象变换,即可直接得到结果,我们将在 025 节演示这一点。

024-10　两电子组态的库仑直接相互作用矩阵元

本分节包括了三个部分的内容:首先,我们给出非同科两电子组态的库仑直

接相互作用矩阵元的计算；其次，将上述结果推广到同科两电子组态的库仑直接相互作用矩阵元的计算；最后，再计算在非同科三电子组态中两电子间库仑直接相互作用矩阵元。

(1) 非同科两电子组态的库仑直接相互作用矩阵元的计算。

由方程(3.136)、(3.142)、(3.139) 和(3.140)：

$$\frac{1}{r_{tu}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} C_{(t)}^{(k)} \cdot C_{(u)}^{(k)}$$

$$u_q^{(k)} = \frac{C_q^{(k)}}{\langle l \| C^{(k)} \| l' \rangle}$$

$$\begin{aligned}
&\langle \alpha_1 j_1 \alpha_2 j_2 jm \mid T^{(k)} \cdot W^{(k)} \mid \alpha_1' j_1' \alpha_2' j_2' j' m' \rangle \\
&= \delta_{jj'} \delta_{mm'} (-1)^{j_1' + j_2 + j} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ j_2' & j_1' & k \end{Bmatrix} \langle \alpha_1 j_1 \| T^{(k)} \| \alpha_1' j_1' \rangle \langle \alpha_2 j_2 \| W^{(k)} \| \alpha_2' j_2' \rangle
\end{aligned}$$

$$\langle l \| u^{(k)} \| l' \rangle = 1$$

可得在满层之外只有两个非同科电子组成的组态的库仑直接相互作用矩阵元为

$$\begin{aligned}
f_k' &= \langle l_1(i) l_2(j) LM_L \mid C_{(i)}^{(k)} \cdot C_{(j)}^{(k)} \mid l_1(i) l_2(j) L' M_L' \rangle \\
&= \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_1 \rangle \langle l_2 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle \langle l_1(i) l_2(j) LM_L \mid u_{(i)}^{(k)} \cdot u_{(j)}^{(k)} \mid l_1(i) l_2(j) L' M_L' \rangle \\
&= \delta_{LL'} \delta_{M_L M_L'} \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_1 \rangle \langle l_2 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle (-1)^{l_1 + l_2 + L} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & k \end{Bmatrix} \\
&\quad \times \langle l_1 \| u^{(k)} \| l_1 \rangle \langle l_2 \| u^{(k)} \| l_2 \rangle \\
&= \delta_{LL'} \delta_{M_L M_L'} (-1)^{l_1 + l_2 + L} \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_1 \rangle \langle l_2 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & k \end{Bmatrix} \\
&\quad \text{(由式(3.117))} \\
&= \delta_{LL'} \delta_{M_L M_L'} (-1)^L [l_1, l_2] \begin{pmatrix} l_1 & k & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & k \end{Bmatrix} \qquad (3.164)
\end{aligned}$$

在上面的推导中，有两件事要说明：第一，实际上，推导中的第二和第三等号完全是不必要的，直接援用式(3.139) 即可得到同样结果；这里是想展示一下单位张量算符的用法，从而为即将在 024-12 节中讨论“等效交换算符” 时开辟道路。第二，这里将所得结果记成 f_k'，的确是为将来要记成 f_k 的东西预留的。读者当会记得，在第一章 08-1 分节中计算组态平均能量 E_{av} 的时候，也有两电子间库仑直接相互作用的成分，若将它记成 f_k''，则组态平均结果以外的两电子间库仑直接相互作用的部分就将被定义为 $f_k = f_k' - f_k''$；在这里，我们明明只考虑了这两个电子间的相互作用，却把结果说成是可以涵盖“满层之外只有两个非同科电子组成的组态的库仑直接相互作用矩阵元”，也是出于同样的道理：因为各满层之内两两电子间、两满层之间两电子间以及这两电子中的任何一个与任一满层的一个电子间的相互作用也已经都在 E_{av} 之中了。

(2) 同科两电子组态的库仑直接相互作用矩阵元的计算。

在同科两电子组态的情形下,式(3.164) 蜕变为

$$f'_k = \langle l(i)l(j)LM_L \mid C^{(k)}_{(i)} \cdot C^{(k)}_{(j)} \mid l(i)l(j)L'M'_L \rangle$$
$$= \delta_{LL'}\delta_{M_L M'_L}(-1)^L \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle^2 \begin{Bmatrix} l & l & L \\ l & l & k \end{Bmatrix}$$
$$= \delta_{LL'}\delta_{M_L M'_L}(-1)^L (2l+1)^2 \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} l & l & L \\ l & l & k \end{Bmatrix} \tag{3.165}$$

(3) 在非同科三电子组态中两电子间库仑直接相互作用矩阵元的计算。

由方程(3.139)

$$\langle \alpha_1 j_1 \alpha_2 j_2 jm \mid T^{(k)} \cdot W^{(k)} \mid \alpha'_1 j'_1 \alpha'_2 j'_2 j'm' \rangle$$
$$= \delta_{jj'}\delta_{mm'}(-1)^{j'_1+j_2+j} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ j'_2 & j'_1 & k \end{Bmatrix} \langle \alpha_1 j_1 \| T^{(k)} \| \alpha'_1 j'_1 \rangle \langle \alpha_2 j_2 \| W^{(k)} \| \alpha'_2 j'_2 \rangle$$

和方程(3.132)

$$\langle \alpha_1 j_1 \alpha_2 j_2 j \| W^{(k)} \| \alpha'_1 j'_1 \alpha'_2 j'_2 j' \rangle$$
$$= \delta_{\alpha_1 \alpha_1}\delta_{j_1 j'_1}(-1)^{j_1+j'_2+j+k}[j, j']^{1/2} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ k & j' & j'_2 \end{Bmatrix} \langle \alpha_2 j_2 \| W^{(k)} \| \alpha'_2 j'_2 \rangle$$

可知

$$\langle [(l_1 l_2)L_{12}, l_3]L_{123} \mid C^{(k)}_{(2)} \cdot C^{(k)}_{(3)} \mid [(l_1 l_2)L'_{12}, l_3]L'_{123} \rangle$$
$$= \delta_{L_{123}L'_{123}}(-1)^{L'_{12}+l_3+L_{123}} \begin{Bmatrix} L_{12} & l_3 & L_{123} \\ l_3 & L'_{12} & k \end{Bmatrix}$$
$$\times \langle (l_1 l_2)L_{12} \| C^{(k)}_{(2)} \| (l_1 l_2)L'_{12} \rangle \langle l_3 \| C^{(k)} \| l_3 \rangle$$
$$= \delta_{L_{123}L'_{123}}(-1)^{L'_{12}+l_3+L_{123}} \begin{Bmatrix} L_{12} & l_3 & L_{123} \\ l_3 & L'_{12} & k \end{Bmatrix} \langle l_3 \| C^k \| l_3 \rangle$$
$$\times (-1)^{l_1+l_2+L_{12}+k}[L_{12}, L'_{12}]^{1/2} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L_{12} \\ k & L'_{12} & l_2 \end{Bmatrix} \langle l_2 \| C^k \| l_2 \rangle$$
$$= \delta_{L_{123}L'_{123}}(-1)^{l_1+l_2+l_3+L_{12}+L'_{12}+L_{123}+k}[L_{12}, L'_{12}]^{1/2} \begin{Bmatrix} L_{12} & l_3 & L_{123} \\ l_3 & L'_{12} & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L_{12} \\ k & L'_{12} & l_2 \end{Bmatrix}$$
$$\times (-1)^{l_2}[l_2] \begin{pmatrix} l_2 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (-1)^{l_3}[l_3] \begin{pmatrix} l_3 & k & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
$$= \delta_{L_{123}L'_{123}}(-1)^{l_1+L_{12}+L'_{12}+L_{123}+k}[l_2, l_3] \begin{pmatrix} l_2 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & k & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
$$\times [L_{12}, L'_{12}]^{1/2} \begin{Bmatrix} L_{12} & l_3 & L_{123} \\ l_3 & L'_{12} & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L_{12} \\ k & L'_{12} & l_2 \end{Bmatrix} \tag{3.166}$$

请充分注意,这里得到式(3.166)的过程是非常简单的:它既没有追寻三个角动量的再耦合,也没有引入对 L_{23} 的求和及与其伴生的分析计算,充分显示了 Racah 手段的高妙。

024-11　两电子组态的库仑交换相互作用矩阵元

非同科两电子组态的库仑交换相互作用矩阵元的计算,可由式(3.52)、式(3.139)和式(3.118)

$$|j_2 j_1 jm\rangle = (-1)^{j_1+j_2-j}|j_1 j_2 jm\rangle$$

$$\langle \alpha_1 j_1 \alpha_2 j_2 jm | T^{(k)}\cdot W^{(k)} | \alpha_1' j' \alpha_2' j_2' j' m'\rangle$$
$$= \delta_{jj'}\delta_{mm'}(-1)^{j_1'+j_2+j}\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ j_2' & j_1' & k \end{Bmatrix}\langle \alpha_1 j_1 \| T^{(k)} \| \alpha_1' j_1'\rangle\langle \alpha_2 j_2 \| W^{(k)} \| \alpha_2' j_2'\rangle$$

$$\langle l' \| C^{(k)} \| l\rangle = (-1)^k \langle l \| C^{(k)} \| l'\rangle$$

得出

$$\begin{aligned}
g_k' &= -\langle l_1(i) l_2(j) LS | C_{(i)}^{(k)}\cdot C_{(j)}^{(k)} | l_1(j) l_2(i) L'S'\rangle \\
&= -(-1)^{l_1+l_2-L'}(-1)^{-1/2-1/2+S'} \\
&\quad \times \langle l_1(i) l_2(j) LS | C_{(i)}^{(k)}\cdot C_{(j)}^{(k)} | l_2(i) l_1(j) L'S'\rangle \\
&= (-1)^{l_1+l_2-L'+S'}\langle l_1(i) l_2(j) LS | C_{(i)}^{(k)}\cdot C_{(j)}^{(k)} | l_2(i) l_1(j) L'S'\rangle \\
&= \delta_{LL'}\delta_{SS'}(-1)^{l_1+l_2-L'+S'}(-1)^{l_2+l_2+L}\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1 & l_2 & k \end{Bmatrix}\langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2\rangle\langle l_2 \| C^{(k)} \| l_1\rangle \\
&= \delta_{LL'}\delta_{SS'}(-1)^{l_1+l_2+S}\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1 & l_2 & k \end{Bmatrix}\langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2\rangle(-1)^k\langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2\rangle \\
&= \delta_{LL'}\delta_{SS'}(-1)^{l_1+l_2+S+k}\langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2\rangle^2\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1 & l_2 & k \end{Bmatrix} \\
&= \delta_{LL'}\delta_{SS'}(-1)^{l_1+l_2+S+k}[l_1, l_2]\begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1 & l_2 & k \end{Bmatrix}
\end{aligned} \tag{3.167}$$

024-12　等效交换算符

不幸的是,式(3.167)导出过程的简单性没有普遍意义。当基函数再稍微复杂一些时,利用式(3.52)来使得式(3.139)可用的做法就将引发一系列繁复的手续。为了能够用比较小的代价(情况越复杂,新方法的性价比越高)避免那些繁复的手续,从而把交换矩阵元的计算系统化为一个普适的程序,Racah 用一个"等效交换算符"来代替库仑算符,即

$$C_{(i)}^{(k)} \cdot C_{(j)}^{(k)} \tag{3.168}$$

他要求等效交换算符应该具有这样的形式：当它被用于计算库仑“直接”矩阵元时，所得到的结果同用式(3.168)计算库仑交换矩阵元时所得结果一样。在如此要求之下，他导出等效交换算符的过程如下：

由 6-j 符号的一个求和性质：

$$\sum_{l_3}(-1)^{j_3+j+l_3}[l_3]\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} j_1 & l_1 & j \\ j_2 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_2 & l_1 & j \end{Bmatrix}$$

（见文献[28]中式(5.32)）

可以重写式(3.167)的结果如下（为免去拖累，略去了其中的 δ 因子）：

$$\begin{aligned} g'_k &= (-1)^{l_1+l_2+S+k}\langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2\rangle^2 \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1 & l_2 & k \end{Bmatrix} \\ &= (-1)^{l_1+l_2+S+k}\langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2\rangle^2 \sum_r (-1)^{L+k+r}[r]\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & r \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ l_2 & l_1 & r \end{Bmatrix} \\ &= (-1)^{l_1+l_2+S+L}\langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2\rangle^2 \sum_r (-1)^{r}[r]\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & r \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ l_2 & l_1 & r \end{Bmatrix} \end{aligned} \tag{3.169}$$

Racah 注意到，式(3.169)中的第一个 6-j 符号 $\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & r \end{Bmatrix}$ 与在式(3.164)推导过程中来自两电子库仑直接相互作用的两单位张量算符标量积矩阵元有直接关系（将那里的 k 换成现在的 r）：

$$\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & r \end{Bmatrix} = (-1)^{-l_1-l_2-L}\langle l_1(i)l_2(j)LM_L \mid u_{(i)}^{(r)} \cdot u_{(j)}^{(r)} \mid l_1(i)l_2(j)LM_L\rangle$$

所以，在将矩阵元适当改写并予以醒目标注（下角标 dir = direct）后，有

$$\begin{aligned} g'_k = (-1)^S\langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2\rangle^2 \sum_r (-1)^r[r]\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ l_2 & l_1 & r \end{Bmatrix} \\ \times\langle (l_1 l_2)LS \mid u_{(i)}^{(r)} \cdot u_{(j)}^{(r)} \mid (l_1 l_2)LS\rangle_{\text{dir}} \end{aligned} \tag{3.170}$$

这样，在式(3.170)中，我们看到了，引入单位不可约张量算符的首要动机在于：可以将交换约化矩阵元 $\langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2\rangle^2$ 作为一个因子提取出来，其功能堪与式(3.164)中的 $\langle l_1 \| C^{(k)} \| l_1\rangle\langle l_2 \| C^{(k)} l_2\rangle$ 相比；而单位不可约张量标量积算符 $u_{(i)}^{(r)} \cdot u_{(j)}^{(r)}$ 的矩阵元则仅用于跟踪耦合关系，已不计及单电子角积分的大小。

下面，假设 $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$，那么 $\vec{S}^2 = \vec{s}_1^{\,2} + 2\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 + \vec{s}_2^{\,2}$，所以，

$$
\begin{aligned}
&\langle (s_1 s_2)S \mid -1/2 - 2(s_1^{(1)} \cdot s_2^{(1)}) \mid (s_1 s_2)S \rangle \\
&= \langle (s_1 s_2)S \mid -1/2 + s_1^2 + s_2^2 - S^2 \mid (s_1 s_2)S \rangle \\
&= -1/2 + 2s(s+1) - S(S+1) \\
&= 1 - S(S+1) \\
&\text{(因为这里的 } S \text{ 只可能有两个值:0 或 1)} \\
&= (-1)^S
\end{aligned}
\tag{3.171}
$$

将式(3.171) 的结果代入式(3.170),得

$$
\begin{aligned}
g_k' &= \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle^2 \sum_r (-1)^r [r] \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ l_2 & l_1 & r \end{Bmatrix} \\
&\quad \times \langle (s_1 s_2)S \mid -1/2 - 2(s_1^{(1)} \cdot s_2^{(1)}) \mid (s_1 s_2)S \rangle \\
&\quad \times \langle (l_1 l_2)LS \mid u_{(i)}^{(r)} \cdot u_{(j)}^{(r)} \mid (l_1 l_2)LS \rangle_{\text{dir}} \\
&= \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle^2 \sum_r (-1)^r [r] \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ l_2 & l_1 & r \end{Bmatrix} \\
&\quad \times [-1/2 - \langle (s_1 s_2)S \mid 2(s_1^{(1)} \cdot s_2^{(1)}) \mid (s_1 s_2)S \rangle] \\
&\quad \times \langle (l_1 l_2)LS \mid u_{(i)}^{(r)} \cdot u_{(j)}^{(r)} \mid (l_1 l_2)LS \rangle_{\text{dir}} \\
&\left(\text{由式(3.154) 的定义 } v^{(k1)} \equiv u^{(k)} s^{(1)}\text{,再整理} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & k \\ l_2 & l_1 & r \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & r \\ l_2 & l_2 & k \end{Bmatrix} \right) \\
&= \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle^2 \sum_r (-1)^r [r] \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & r \\ l_2 & l_2 & k \end{Bmatrix} \\
&\quad \times \langle (l_1 l_2)LS \mid -(1/2)[u_{(i)}^{(r)} \cdot u_{(j)}^{(r)}] - 2[v_{(i)}^{(r1)} \cdot v_{(j)}^{(r1)}] \mid (l_1 l_2)LS \rangle_{\text{dir}} \\
&= -\frac{1}{2} \langle l_1 \| C^{(k)} \| l_2 \rangle^2 \sum_r (-1)^r [r] \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & r \\ l_2 & l_2 & k \end{Bmatrix} \\
&\quad \times \langle (l_1 l_2)LS \mid u_{(i)}^{(r)} \cdot u_{(j)}^{(r)} + 4 v_{(i)}^{(r1)} \cdot v_{(j)}^{(r1)} \mid (l_1 l_2)LS \rangle_{\text{dir}}
\end{aligned}
\tag{3.172}
$$

这里,统一地提示一下在式(3.172) 中 k 和 r 的取值范围也许是必要的。k 来自 l_1 和 l_2 的交换操作,它的取值范围当然是:$|l_1 - l_2| \leqslant k \leqslant l_1 + l_2$,间隔 2;$r$ 起源于向等效的库仑直接操作过渡,它的取值范围当然是:$0 \leqslant r \leqslant (2l_1, 2l_2)_{\min}$,间隔 2。这个判断也得到了非零 6-$j$ 符号 $\begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & r \\ l_2 & l_2 & k \end{Bmatrix}$ 必须同时满足的 4 个三角形关系 $\delta(l_1 l_1 r), \delta(l_2 l_2 r); \delta(l_1 l_2 k) = \delta(l_2 l_1 k)$ 的有力支持。

得到了方程(3.172) 之后,该结果可以径情直遂地向更广泛的场合推广。比如,当遇到(在满层外) 由两个未满支壳层 $l_i^{w_i}$ 和 $l_j^{w_j}$ 组成的一个组态的基函数时,则不必麻烦地计算库仑算符 $C_{(i)}^{(k)} \cdot C_{(j)}^{(k)}$ 的交换矩阵元,Racah 告诉我们,可代之以计算等效算符:

$$-\frac{1}{2}\langle l_i \| C^{(k)} \| l_j \rangle^2 \sum_r (-1)^r [r] \begin{Bmatrix} l_i & l_i & r \\ l_j & l_j & k \end{Bmatrix} [U^{(r)}_{(i)} \cdot U^{(r)}_{(j)} + 4V^{(r1)}_{(i)} \cdot V^{(r1)}_{(j)}] \tag{3.173}$$

的“直接”矩阵元。在式(3.173)中，写在算符U和V下角标的(i)和(j)当然表示这些张量作用在分属于支壳层i和j的所有单电子旋轨函数上面。值得注意的是，因为U和V是在一个支壳层中对所有坐标的u和v求和，所以显现在方程(3.44)

$$\langle \boldsymbol{\Psi}_i \mid \sum_{m<n} g_{mn} \mid \boldsymbol{\Psi}_j \rangle = \sum_{m=1}^{q} \frac{w_m(w_m-1)}{2} \langle \psi_i \mid g_{(mn)} \mid \psi_j \rangle + \sum_{m<n} w_m w_n [\langle \psi_i \mid g_{(mn)} \mid \psi_j \rangle - \langle \psi_i \mid g_{(mn)} \mid \psi_j^{(\mathrm{ex})} \rangle]$$

中的(将其中的m,n用现在的i,j代换)$w_i w_j$现在是经由式(3.145)

$$\begin{aligned} &\langle l^w \alpha LS \| U^{(k)} \| l^w \alpha' L' S' \rangle \\ &= \delta_{SS'} w (-1)^{l+L+k} [L, L']^{1/2} \sum_{\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S}} (-1)^{\bar{L}} \begin{Bmatrix} l & k & l \\ L & \bar{L} & L' \end{Bmatrix} \\ &\quad \times (l^w \alpha LS \{ | l^{w-1} \bar{\alpha} \bar{L} \bar{S}) (l^{w-1} \bar{\alpha} \bar{L} \bar{S} | \} l^w \alpha' L' S') \end{aligned}$$

和式(3.157)

$$\begin{aligned} &\langle l^w \alpha LS \| V^{(k1)} \| l^w \alpha' L' S' \rangle \\ &= (3/2)^{1/2} w (-1)^{l+L+k} [L, L', S, S']^{1/2} \sum_{\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S}} (-1)^{\bar{L}+\bar{S}+S+3/2} \\ &\quad \times \begin{Bmatrix} l & l & k \\ L & L' & \bar{L} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} s & s & 1 \\ S & S' & \bar{S} \end{Bmatrix} (l^w \alpha LS \{ | l^{w-1} \bar{\alpha} \bar{L} \bar{S}) (l^{w-1} \bar{\alpha} \bar{L} \bar{S} | \} l^w \alpha' L' S') \end{aligned}$$

两方程隐性地予以表达的。

等效交换算符(3.173)的价值是不可低估的：正像我们已经说过的，$\langle l_i \| C^{(k)} \| l_j \rangle^2$作为一个因子出现在式(3.173)中，适当地表示着一个交换相互作用；而这个算符余下部分的复杂形式主要是为了提供适于交换积分计算的角动量再耦合关系。这个算符在形式上的确显得有点儿复杂，涉及了$U \cdot U$和$V \cdot V$两个矩阵元的计算，而且还要对r求和；但是，当遇到比较复杂的组态时，事实将会证明，所有这些复杂性的付出都是值得的：它给了人们一个计算交换相互作用的普遍适用的模式，这个模式既将CFP展开归入式(3.145)和式(3.157)之中，从而只通过一次计算便可一劳永逸地结束该操作，又消除了各种角动量再耦合的运算(对于不同的i,j对儿，这些角动量再耦合关系都是不同的)。

最后，让我们站在方法论的高度上总结一下Racah得出等效交换算符的过程。这个过程发端于Racah对于6-j符号的一个性质：

$$\sum_{l_3} (-1)^{j_3+j+l_3} [l_3] \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & l_1 & j \\ j_2 & l_2 & l_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_2 & l_1 & j \end{Bmatrix}$$

(见文献[28])

的奇异运用：通常，人们总是由繁入简地由左向右推理的；而Racah却不然，他竟然在此局部由右向左推了过来！这一推不要紧，本分节的整个故事便由此发生了。

Racah的成功告诉我们，探求真理的道路具有多向性。"条条大路通罗马"，人人都会说；但若想真会用，就不那么简单了。Racah的智慧启示我们：在特定的条件下，退后一小步（事情表面上被搞得复杂了）可能换来跃进一大步（得到很实用的普适的计算模式）。在分析他的成功经验时，我要突出强调这个"特定的条件"。在Racah的这个例子中，什么是它的特定条件呢？那就是：当Racah"奇异运用"上式从右向左看时，我坚信他一定看到并且提笔验算了式左求和中第一个6-j符号与如下矩阵元的对应关系：

$$\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & r \end{Bmatrix} = (-1)^{-l_1-l_2-L}\langle l_1(i)l_2(j)LM_L \mid u_{(i)}^{(r)} \cdot u_{(j)}^{(r)} \mid l_1(i)l_2(j)LM_L\rangle$$

如果没有这个对应，一切都是枉然，还谈得上什么"成功"呢？

本书写到这里，终于可以说，我们现在手中已经握有全部必备的工具（在单组态近似下）去计算原子哈密顿量(1.23)的矩阵元$\{H_{ij}\}$（其中，基函数i，j由式(3.1)给出）了。只要有了$\{H_{ij}\}$，我们就能依照由016节给出的求解矩阵方程的标准手续最终求得原子能级的本征能量和本征矢量（原子的能态）。下一节，我们将举一简例示意地表达上述全过程。

025　单组态近似下原子的能量和能态

我们将以本节总结单组态近似下原子能量和能态的计算。

本节我们选择相对简单的N原子作为示例，用以尽可能全面地展示在单组态近似下原子能量和能态的计算过程。按照本章016和017两节所述，这个过程包括哈密顿矩阵(H_{ij})的计算和将它对角化两部分。为此，我们将考察N原子的如下两个组态：基组态$1s^22s^22p^3$和激发组态$1s^22s^22p^23d$。

025-1　原子总能量零点的约定及一个理论实算数表

在作者的教学生涯中，有一位在读博士生曾经问过我："想象不出计算出来的分子（她当时关心的是分子）能量的绝对值怎么都那么大呀？"我反问："你知道满世界的人们把分子能量的零点选在哪儿了吗？"同在分子中的情形一样，在原子体系的总能量中也含有势能的成分，因而就有一个总能量零点的选择问题。于是，如果不事先说明，全世界研究理论原子物理的人们则有一个共同的约定：将原子中的电子一个不剩地全部剥离后，仅存的那个被设为不动的且没有内部结构的裸核的能量即该原子总能量的零点（无穷远去的电子们的动能亦均设为零）。正因为如此，理论计算出来的原子总能量的绝对值（或曰原子总的结合能的值）当然会是很

大的(原子序数越大其值越大)。

为了使读者对于理论计算出来的原子总能量有一个生动的印象,更是为了借此机会向读者提供一个颇耐人寻味的素材(读者将可在表 3.2 中,通过数据比对,向自己设问许多问题。因此,就能够在思考和回答那些问题的过程中,不断增强自己的物理分析能力),我们将载于 Cowan 书[45] 中的一个理论实算数表(改换原子单位后) 照列于下:

表 3.2　在 N 原子组态(a)$2p^3$ 和(b)$2p^2 3d$ 中以及在 N^+ 组态(c)$2p^2$ 中,径向积分的理论计算值(原子能量单位 a.u.,即 in hartrees)

i		Config.		E_k^i		E_n^i		$E_k^i + E_n^i$
1s		a		22.004		−46.424		−24.420
		b,c		22.014		−46.435		−24.421
2s		a		2.396		−7.721		−5.325
		b		2.687		−8.165		−5.478
		c		2.687		−8.166		−5.479
2p		a		1.882		−6.689		−4.807
		b		2.277		−7.415		−5.138
		c		2.277		−7.416		−5.139
3d		b		0.058		−0.797		−0.739
i	j	config.	$F^0(ij)$	$F^2(ij)$	$G^0(ij)$	$G^1(ij)$	$G^2(ij)$	$G^3(ij)$
1s	1s	a	4.110					
		b,c	4.111					
1s	2s	a	0.982		0.075			
		b,c	1.031		0.083			
1s	2p	a	0.945			0.090		
		b,c	1.046			0.113		
1s	3d	b	0.114				0.000	
2s	2s	a	0.687					
		b,c	0.726					
2s	2p	a	0.665			0.404		
		b,c	0.728			0.444		
2s	3d	b	0.114				0.0005	
2p	2p	a	0.648	0.288				
		b,c	0.736	0.337				
2p	3d	b	0.114	0.0055		0.001		0.0005

在第一章 08-1 分节中,对此表中的各个径向积分均有定义。其中,E_k^i 由式(1.52) 给出,E_n^i 由式(1.53) 给出;$F^k(ij)$ 由式(1.69) 给出,$G^k(ij)$ 由式(1.71) 给出。有了它们之后,经由式(1.80) 和式(1.81),即可凭借式(1.85) 首先算出目标

组态的平均能量 $E_{\rm av}$，并将它置入相应哈密顿矩阵的对角元中。这是在单组态近似下原子结构计算的第一步。在第二步的一开始，就要将整个哈密顿矩阵分成对角元和非对角元两部分(矩阵的行 i 和列 j 当然都是由该组态内不同的 LS 耦合项来标识的)；而在每个对角元中又含有已贡献于 $E_{\rm av}$ 的部分(因而即可将它在这步计算中扣除)和 $E_{\rm av}$ 成分以外的能量部分 ΔH_{ii}(需把它清理出来，单独计算)。为了让读者对上述一段话有一个准确理解，我们利用下式再予表述：

$$(H)\equiv\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & \cdots \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & \cdots \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} E_{\rm av}+\Delta H_{11} & H_{12} & H_{13} & \cdots \\ H_{21} & E_{\rm av}+\Delta H_{22} & H_{23} & \cdots \\ H_{31} & H_{32} & E_{\rm av}+\Delta H_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \end{pmatrix} \tag{3.174}$$

可以想见，原子结构计算的复杂性主要来自计算的第二步，因为这步涉及了各个电子旋轨相互作用的全部(读者应当会记得，在 $E_{\rm av}$ 中是没有旋轨相互作用的贡献)和两两电子间库仑相互作用的 $E_{\rm av}$ 以外的成分。

025-2　E_k^i 和 E_n^i 只贡献于组态平均能量

E_k^i 和 E_n^i 是只贡献于 $E_{\rm av}$ 的。由我们在021-1分节中式(3.38)所得到的最终结果可知

$$\left\langle \Psi_i \left| \sum_{l=1}^{N} f_l \right| \Psi_j \right\rangle = \sum_{m=1}^{q} w_m \langle \psi_i \mid f_{(m)} \mid \psi_j \rangle$$

其中，$\Psi_{i\ {\rm or}\ j}$ 均为目标组态的 LS 耦合了的并完全交换反对称化了的原子基函数，$\psi_{i\ {\rm or}\ j}$ 均为 $\Psi_{i\ {\rm or}\ j}$ 各自经层间交换反对称化剥离手续之后所得到的、电子坐标排列为基本排列的、只在各支壳层之内交换反对称化了的原子基函数，而 $f_{(m)}$ 则作用在支壳层 $m(m=1,2,\cdots,q)$ 中排列在最后的一个电子上面。现在，让我们分析一下出现在式(3.38)中的矩阵元 $\langle \psi_i \mid f_{(m)} \mid \psi_j \rangle$。第一，由贯穿于022节的详细讨论我们已经确知，尽管在 $\psi_{i\ {\rm or}\ j}$ 中，电子坐标排列为基本排列，可是它们却是在各个支壳层内交换反对称化的。这是因为交换反对称化是在层内角动量耦合过程中，以式(1.54)的途径自动实现的。这就从一个侧面使矩阵元 $\langle \psi_i \mid f_{(m)} \mid \psi_j \rangle$ 的计算大为简化；第二，我们在这里即将证明，对于出现在方程(1.23)中的诸如各电子的动能算符 $\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right)$ 和核与各电子的库仑相互作用势能算符 $\left(-\frac{Z}{r_i}\right)$ 对称的单电子算符而言，由于角动量耦合所引起的复杂性也会基本消失。

我们考察分别来自两个不同的坐标集合 i 和 k 上的两个波函数 $|j_1m_1(i)\rangle$ 和 $|j_2m_2(k)\rangle$，这两个波函数后来被耦合成了 $|j_1j_2JM\rangle$，但耦合波函数 $|j_1j_2JM\rangle$ 却并未再经由在坐标集合 i 和 k 之间进行交换的手续做过反对称化(这就与已在 022 节讨论过的层内耦合函数一样)。如果有算符 Q_i 只作用在坐标集 i 上，并且矩阵元 $\langle j_1m_1|O_i|j_1'm_1'\rangle=\delta_{j_1j_1'}\delta_{m_1m_1'}\langle j_1|O_i|j_1\rangle$，即非零矩阵元 $\langle j_1m_1|O_i|j_1'm_1'\rangle$ 是对角的且又与磁量子数 m_1 无关，那么，

$$
\begin{aligned}
&\langle j_1j_2JM|O_i|j_1'j_2'J'M'\rangle\\
&=\sum_{m_1}\sum_{m_1'}C(j_1j_2m_1,M-m_1;JM)C(j_1'j_2'm_1',M'-m_1';J'M')\\
&\quad\times\langle j_1m_1j_2M-m_1|O_i|j_1'm_1'j_2'M'-m_1'\rangle\\
&=\sum_{m_1}\sum_{m_1'}C(j_1j_2m_1,M-m_1;JM)C(j_1'j_2'm_1',M'-m_1';J'M')\\
&\quad\times\langle j_1m_1|O_i|j_1'm_1'\rangle\langle j_2M-m_1|j_2'M'-m_1'\rangle\\
&=\delta_{j_1j_1'}\delta_{j_2j_2'}\langle j_1|O_i|j_1\rangle\sum_{m_1}C(j_1j_2m_1,M-m_1;JM)\\
&\quad\times C(j_1j_2m_1,M-m_1;J'M')\\
&=\delta_{j_1j_1'}\delta_{j_2j_2'}\delta_{JJ'}\delta_{MM'}\langle j_1|O_i|j_1\rangle
\end{aligned}\tag{3.175}
$$

类似地，若算符 Q_k 只作用在坐标集 k 上，且矩阵元 $\langle j_2m_2|O_k|j_2'm_2'\rangle=\delta_{j_2j_2'}\delta_{m_2m_2'}\langle j_2|O_k|j_2\rangle$，即非零矩阵元 $\langle j_2m_2|O_k|j_2'm_2'\rangle$ 是对角的且又与磁量子数 m_2 无关，则有

$$
\begin{aligned}
&\langle j_1j_2JM|O_k|j_1'j_2'J'M'\rangle\\
&=(-1)^{j_1+j_2-J-j_1'-j_2'+J'}\langle j_2j_1JM|O_k|j_2'j_1'J'M'\rangle\\
&=\delta_{j_1j_1'}\delta_{j_2j_2'}\delta_{JJ'}\delta_{MM'}\langle j_2|O_i|j_2\rangle
\end{aligned}\tag{3.176}
$$

这里，没有必要加以区别地仍用统一的单电子算符 f 来代表动能算符和核势能算符，考虑到式(3.175)和式(3.176)可用以剥离和去掉旁观支层(即算符作用不到的支壳层)的影响，即可将式(3.38)的推导继续进行下去：

$$
\begin{aligned}
\langle\Psi_i|\sum_{l=1}^{N}f_l|\Psi_j\rangle&=\sum_{m=1}^{q}w_m\langle\psi_i|f_{(m)}|\psi_j\rangle\\
&=\sum_{m}w_m\delta_{ij}\langle l_m^{w_m}\alpha LS|f_{(m)}|l_m^{w_m}\alpha'L'S'\rangle
\end{aligned}\tag{3.177}
$$

借助于式(3.87)：

$$
|l^w\alpha LS\rangle=\sum_{\bar\alpha\bar L\bar S}(I^{w-1}\bar\alpha\,\bar L\,\bar S\,|\}l^w\alpha LS)\,|(l^{w-1}\bar\alpha\,\bar L\,\bar S,l)\alpha LS\rangle
$$

可将式(3.177)右边的矩阵元做 CFP 展开，并在展开后再用式(3.175)和式(3.176)以剥离和去掉同一支壳层内旁观电子的影响

$$
\begin{aligned}
&\langle l_m^{w_m}\alpha LS \mid f_{(m)} \mid l_m^{w_m}\alpha' L' S'\rangle \\
&= \sum_{\overline{\alpha}\overline{L}\overline{S}}\sum_{\overline{\alpha}'\overline{L}'\overline{S}'} (l_m^{w_m}\alpha LS\{\mid l_m^{w_m-1}\overline{\alpha}\overline{S}\overline{L}) \\
&\quad \times \langle (l_m^{w_m-1}\overline{\alpha}\overline{L}\overline{S}, l_m)LS \mid f_{(m)} \mid (l_m^{w_m-1}\overline{\alpha}'\overline{L}'\overline{S}', l_m)L'S'\rangle \\
&\quad \times (l_m^{w_m-1}\overline{\alpha}'\overline{L}'\overline{S}' \mid\} I_m^{w_m}\alpha' L' S') \\
&= \delta_{LS,L'S'}\langle l_m \mid f \mid l_m\rangle \\
&\quad\ \times \sum_{\overline{\alpha}\overline{L}\overline{S}} (l_m^{w_m}\alpha LS\{\mid l_m^{w_n-1}\overline{\alpha}\overline{L}\overline{S})(l_m^{w_m-1}\overline{\alpha}\overline{L}\overline{S} \mid\} l_m^{w_m}\alpha' LS) \\
&\ = \delta_{\alpha LS,\alpha' L'S'}(E_k^m \text{ or } E_n^m)
\end{aligned}
\tag{3.178}
$$

将式(3.178)代入式(3.177)得

$$
\langle \Psi_i \mid \sum_{l=1}^{N} f_l \mid \Psi_i\rangle = \delta_{ij}\sum_m w_m(E_k^m \text{ or } E_n^m) = \delta_{ij}(E_k \text{ or } E_n) \tag{3.179}
$$

这就是说，哈密顿算符(1.23)中的动能项和核势能项是只贡献于哈密顿矩阵对角元的；确切地说，是只贡献于对角元中的 E_{av} 部分的，因为它们同我们在第一章08-1分节中所算出的是一样的(见式(1.52)和式(1.53))。

025-3　闭合壳层能量只存在于组态平均能量之中

大家看到，在本节开始所列举的两组态中具有共同的两个闭合(支)壳层 $1s^2 2s^2$。毋庸赘言，它们的有无当然关系到原子能量的高低。本分节的任务是，要弄清来自闭合(支)壳层的能量贡献于哈密顿矩阵的哪个部位。

闭合(支)壳层的根本特点，在于它们的球对称性，即层内耦合的三个角动量均为零：$L=0, S=0, J=0$，所以它们只有一个 LS 耦合项 $^1S_0$。

第一，我们在025-2分节中所述关于动能算符和核势能算符的计算当然也适用于闭合(支)壳层内能量的计算，即算得的能量只贡献于 E_{av}。

第二，旋轨相互作用算符对闭合(支)壳层的能量没有贡献。我们曾在08-1分节中论证过它们的总合对 E_{av} 没有贡献。究其原因，根本在于对象的球对称性：若有一个电子的贡献是正的，那么必有另一个电子给出同样大小的负的贡献。这个道理当然同样适用于闭合(支)壳层。恰巧，在本节所举两例中的闭合(支)壳层均为s层，恐怕有的读者会想："s层电子的旋轨相互作用当然为零了"！对此，我们要说："你说的当然对。但要告诉你，即使对于 p^6 或 d^{10} 等而言，结论仍是如此"。

第三，在闭合(支)壳层内，两两电子间库仑相互作用算符只贡献于 E_{av}，因为闭合(支)壳层的一切都与组态平均的一致。

第四，开(支)壳层与闭(支)壳层之间，两两电子间库仑相互作用算符只贡献于 E_{av}，因为闭合(支)壳层的一切都与组态平均的一致。

025-4　N 原子基组态 $1s^2 2s^2 2p^3$ 内各能级的计算

在本分节的标题上已经看得很清楚，我们将在这里开辟一个不算大也不算小的实算战场，调用本书至此的全部知识，真刀真枪地做一次原子结构计算，以飨读者。

我们对整个儿计算做如下安排：

(1) 先来计算哈密顿矩阵元。

考虑到，除哈密顿量外，一个孤立原子的严格好量子数只有它的总角动量量子数 J 及其磁量子数 M(另外一个好量子数，宇称 π，也已被目标组态本身锁定)，而孤立原子的能量又与 M 无关，所以，把整个哈密顿矩阵依 J 的不同(通常依 J 的数值上升的次序排列) 划分成若干个彼此独立的子矩阵来计算是方便而高效的。

在 J 选定之后，再以其旗下包容的各个 LS 耦合项依次(次序可以任选，这里将也依 L 和 S 值上升的次序排列) 标注该子矩阵的行和列，从而首先完成哈密顿矩阵的认知工作。

我们对哈密顿矩阵各元的计算步骤如下：

先算库仑矩阵元：由于库仑矩阵元的非零条件只要求它关于 J 是对角的，而它的值与 J 等于几并无关系，所以这步计算的结果可以直接填入由不同的 J 值所分成的各个子矩阵的对应元素之中而无需作重复计算。在这步计算中，我们先算库仑对角元。这个计算又包括 E_{av} 和 ΔH_{ii}^{C} 两部分。其中，E_{av} 是整个哈密顿矩阵中每个对角元的必有成分，可以通过一次计算得到；而 ΔH_{ii}^{C} 这部分则是两两电子间库仑相互作用中 E_{av} 以外的成分(它们的值与量子数 L，S 均有关，而与 J 无关)。计算的方法是，先算出 H_{ii}^{C} 的应有值，然后扣除 E_{av} 那部分，才是 ΔH_{ii}^{C}。可见，库仑对角元的计算，必须先由 E_{av} 的计算开始。然后，再计算库仑非对角元 $H_{ij(j\neq i)}^{C}$。这里，也许有必要先来回答读者非常可能提出的一个问题：在 LS 耦合方案之下，库仑非对角元还需要算吗？它们怎么可能不全为零呢？这是因为在稍微复杂一点儿的组态之下，尽管两个基函数的 L 和 S 都相同，但是它们母态的 $L_1 S_1$ 却可能不全同，于是这两个 LS 耦合项所反映的库仑相互作用是不一样的；但正因为它们的 L 和 S 都相同，所以它们之间就可能有“相互作用”，而相应的库仑非零非对角元的存在正是两者之间“相互作用” 的反映。为了让读者认清我们在这里所说的意思，不妨举出我们即将在 025-5 节中实际遇到的一例予以说明：在组态 $2p^2 3d$ 之下，可有 $[(2p^{2\,3}P)3d]^2P$ 和 $[(2p^{2\,1}D)3d]^2P$ 两个相同的 LS 耦合项 ^2P，但是由于它们的母态(分别为 $2p^{2\,3}P$ 和 $2p^{2\,1}D$) 不同，所以这两项的能量并不同(于是成为哈密顿矩阵中两个不同的对角元)；但正因为它们的 L 和 S 都相同，所以在这两个 LS 耦合项间两个 2p 电子与 3d 电子的库仑交换相互作用矩阵元 $\langle(^3P)^2P \mid H_{ex}^{C}(2p3d) \mid (^1D)^2P\rangle$

就不为零，而该库仑交换非零非对角元的存在，正是这两个 LS 耦合项间“相互作用”的根源之一(另一根源则是旋轨相互作用)。

在完成了库仑矩阵元的计算之后，再在由不同的 J 值所分成的各个子矩阵中分别计算旋轨相互作用矩阵元(由于这类矩阵元的值既依赖于 L 和 S，也依赖于 J，所以必须在由不同的 J 值所分成的各个子矩阵中分别计算)。这步计算，只需对未满且 $l\neq 0$ 支层中数个电子的旋轨相互作用进行，因为满层的电子旋轨相互作用总和为零(就跟组态平均的一样)，而当 $l=0$ 时，该支层内没有电子旋轨相互作用。在 LS 耦合方案下，非零旋轨矩阵元既可能是对角的，也可能是非对角的，所以必须逐个进行计算。由于哈密顿矩阵既是厄米的也是实的，于是矩阵各元应是以主对角线为轴对称的。所以，若子矩阵的维度为 $n\times n$，那么，在该子矩阵中所需计算的旋轨矩阵元个数为 $n(n+1)/2$。

(2) 将哈密顿矩阵(分块) 对角化。

我们说过，“将整个哈密顿矩阵依 J 值的不同而划分成若干个彼此独立的子矩阵来计算是方便而高效的”，原因就在于这样做可以使得在将哈密顿矩阵对角化时降低对象矩阵的维度：只需一个个地对角化维度较低的子矩阵，即可实现整个哈密顿矩阵的对角化，亦即所谓“分块对角化”。从而，在单组态近似下，求得原子的能级：原子的本征能量及其所对应的本征矢量(能态)。这一步计算就是我们已在 017 节阐明过的“标准手续”。

在本分节中，我们要计算 $1s^22s^22p^3$ 组态内各个能级的能量和能态：

1. 获取在开支壳层 $2p^3$ 内可为泡利原理所容许的 LS 耦合项

完成这个工作的原则，我们在 022-2 和 022-3 两分节中早已准备好了。从 $2p^2$ 内已为泡利原理所容许的 LS 耦合项 ^1S，^1D 和 ^3P(泡利原理所不容许的 LS 耦合项为 ^3S，^3D 和 ^1P) 出发，再矢量地耦合进一个 p 电子，则可生成 $2p^3$ 的如下各 LS 耦合项：

$$({}^1S,p)\,{}^2P;\ ({}^1D,p)\,{}^2F,\ ({}^1D,p)\,{}^2D,\ ({}^1D,p)\,{}^2P;\ ({}^3P,p)\,{}^4_2D,\ ({}^3P,p)\,{}^4_2P,\ ({}^3P,p)\,{}^4_2S$$

若知在这些 LS 耦合项中哪些可为泡利原理所容许，我们应按照在 $2p^3$ 中相同的 LS 耦合项先将它们加以归类：首先，4 重项 ^4D，^4P，^4S 的母态只有一个，为 $2p^{2\,3}P$ 所独有；^2S 也为 $2p^{2\,3}P$ 所独有；^2P 则有 3 个母态，分别来自 $2p^{2\,1}S$，^1D 和 ^3P；^2D 有 2 个母态，分别来自 $2p^{2\,1}D$ 和 ^3P；^2F 则为 $2p^{2\,1}D$ 所独有。

然后利用方程组(3.75)：

$$\sum_{\overline{LS}(\overline{L}+\overline{S}=\mathrm{even})}\langle(l,l^2L'S')LS\mid(l^2\overline{LS},l)LS\rangle(l^2\overline{LS}\mid\}l^3\alpha LS)=0$$

对 $2p^3$ 的各项一一加以鉴别。其中，矩阵元 $\langle(l,l^2L'S')LS\mid(l^2\overline{LS},l)LS\rangle$ 可由式(3.86)：

$$\langle [j_1,(j_2j_3)J']JM \mid [(j_1j_2)\bar{J},j_3]JM\rangle = (-1)^{j_1+j_2+j_3+J}[\bar{J},J']^{1/2}\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & \bar{J} \\ j_3 & J & J' \end{Bmatrix}$$

的两次运用(分别对轨道部分和自旋部分各一次)得到

$$\begin{aligned}&\langle (l,l^2L'S')LS \mid (l^2\overline{LS},l)LS\rangle \\ &= (-1)^{3l+L}[\bar{L},L']^{1/2}\begin{Bmatrix} l & l & \bar{L} \\ l & L & L' \end{Bmatrix}(-1)^{(3/2)+S} \\ &\quad\times[\bar{S},S']^{1/2}\begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & \bar{S} \\ 1/2 & S & S' \end{Bmatrix}\end{aligned} \tag{3.180}$$

先看 4 重项^4D,^4P,^4S:

对于^4D 而言,生成它的母态可以有两个:其中一个来自泡利原理容许的^3P 项,另一个尚可来自泡利原理不容许的^3D 项。对于这样的 LS 耦合项,无需再利用式(3.75) 仔细鉴别,肯定不能为泡利原理所容许,因为式(3.75) 是不会有解的。

对于^4P 而言,生成它的母态竟可以有三个:其中,一个来自泡利原理容许的^3P 项;另两个尚可来自泡利原理不容许的^3D 项和^3S 项。同理,这样的 LS 耦合项,无需再利用式(3.75) 仔细鉴别,肯定不能为泡利原理所容许,因为式(3.75) 是不会有解的。

对于^4S 而言,生成它的母态只有一个:它来自泡利原理容许的^3P 项。所以,^4S 肯定是泡利原理所容许的 LS 耦合项,而且不用再计算,相应的唯一:

$$\text{CFP} = (l^2\bar{L}\,\bar{S} \mid\} l^3\alpha LS) \Rightarrow (p^{2\,3}P \mid\} p^{3\,4}S) = 1$$

现在看^2S,生成它的母态可以有两个:其中,一个来自泡利原理容许的^3P 项,另一个尚可来自泡利原理不容许的^1P 项。与^4D 不会为泡利原理所容同样的道理,它也不会为泡利原理所容。

现在看^2P,生成它的母态可以有 6 个:其中 3 个来自泡利原理容许的^1S,^1D 和^3P 项;另 3 个来自泡利原理不容许的^3S,^3D 和^1P 项。在这种情况下,欲使方程组(3.75):

$$\sum_{\overline{LS}(\bar{L}+\bar{S}=\text{even})}\langle (l,l^2L'S')LS \mid (l^2\bar{L}\,\bar{S},l)LS\rangle (l^2\bar{L}\,\bar{S} \mid\} l^3\alpha LS) = 0$$

有解的充要条件是式(3.75) 的系数行列式 $|\langle (l,l^2L'S')LS \mid (l^2\bar{L}\,\bar{S},l)LS\rangle| = 0$。为此,我们不得不不厌其烦地计算该行列式(见表 3.3)。

表 3.3

	^1S	^1D	^3P
^3S	$\sqrt{3}/6$	$\sqrt{15}/6$	$-\sqrt{3}/6$
^3D	$\sqrt{15}/6$	$\sqrt{3}/12$	$\sqrt{15}/12$
^1P	$\sqrt{3}/6$	$-\sqrt{15}/12$	$\sqrt{3}/4$

举例说，利用式(3.180)计算

$$\begin{aligned}&\langle (p,p^{2\,3}S)^2P\mid (p^{2\,1}S,p)^2P\rangle\\&=(-1)^{3+1}[0,0]^{1/2}\begin{Bmatrix}1&1&0\\1&1&0\end{Bmatrix}(-1)^{(3/2)+1/2}[0,1]^{1/2}\begin{Bmatrix}1/2&1/2&0\\1/2&1/2&1\end{Bmatrix}\\&=\frac{1}{3}\sqrt{3}\times\frac{1}{2}=\frac{\sqrt{3}}{6}。\end{aligned}$$

其他矩阵元的计算过程是类似的，已将结果直接填入表 3.3 中。计算行列式的值：

$$\begin{vmatrix}\sqrt{3}/6 & \sqrt{15}/6 & -\sqrt{3}/6\\ \sqrt{15}/6 & \sqrt{3}/12 & \sqrt{15}/12\\ \sqrt{3}/6 & -\sqrt{15}/12 & \sqrt{3}/4\end{vmatrix}=0$$

可知，${}^2P$ 应是 $2p^3$ 内为泡利原理所容许的一个 LS 耦合项。

接着，利用式(3.75)计算 CFP。

将上述矩阵元的值代入式(3.75)得

$$\sqrt{3}/6(p^{2\,1}S\,|\}p^{3\,2}P)+\sqrt{15}/6(p^{2\,1}D\,|\}p^{3\,2}P)-\sqrt{3}/6(p^{2\,3}P\,|\}p^{3\,2}P)=0$$

$$\sqrt{15}/6(p^{2\,1}S\,|\}p^{3\,2}P)+\sqrt{3}/12(p^{2\,1}D\,|\}p^{3\,2}P)+\sqrt{15}/12(p^{2\,3}P\,|\}p^{3\,2}P)=0$$

$$\sqrt{3}/6(p^{2\,1}S\,|\}p^{3\,2}P)-\sqrt{15}/12(p^{2\,1}D\,|\}p^{3\,2}P)+\sqrt{3}/4(p^{2\,3}P\,|\}p^{3\,2}P)=0$$

由此方程组，解得 CFP 之间的比为

$$\frac{(p^{2\,1}S\,|\}p^{3\,2}P)}{(p^{2\,1}D\,|\}p^{3\,2}P)}=-\frac{2}{\sqrt{5}},\quad \frac{(p^{2\,3}P\,|\}p^{3\,2}P)}{(p^{2\,1}D\,|\}p^{3\,2}P)}=\frac{3}{\sqrt{5}}$$

又由归一化条件

$$(p^{2\,1}S\,|\}p^{3\,2}P)^2+(p^{2\,1}D\,|\}p^{3\,2}P)^2+(p^{2\,3}P\,|\}p^{3\,2}P)^2=1$$

就可以得到这三个 CFP 的值(可相差一个并不影响物理结果的公共相因子)如下：

$$(p^{2\,1}S\,|\}p^{3\,2}P)=\frac{2}{\sqrt{18}},(p^{2\,1}D\,|\}p^{3\,2}P)=-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{18}},(p^{2\,3}P\,|\}p^{3\,2}P)=-\frac{3}{\sqrt{18}}$$

于是，由方程(3.72)，可将 $2p^3$ 中为泡利原理所容许的 LS 耦合项 $|\,2p^{3\,2}P\rangle$ 表示为

$$\left|2p^{3\,2}P\right\rangle=\frac{2}{\sqrt{18}}\left|(p^{2\,1}S,p)^2P\right\rangle-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{18}}\left|(p^{2\,1}D,p)^2P\right\rangle-\frac{3}{\sqrt{18}}\left|(p^{2\,3}P,p)^2P\right\rangle \tag{3.181}$$

现在来看 ${}^2D$，生成它的母态可以有 4 个：其中 2 个来自泡利原理容许的 ${}^1D$ 和 ${}^3P$ 项；另 2 个来自泡利原理不容许的 ${}^3D$ 和 ${}^1P$ 项。在这种情况下，欲使方程组(3.75)：

$$\sum_{\overline{L}\overline{S}(\overline{L}+\overline{S}=\text{even})}\langle (l,l^2L'S')LS\mid (l^2\overline{L}\,\overline{S},l)LS\rangle(l^2\overline{L}\,\overline{S}\,|\}l^3\alpha LS)=0$$

有解的充要条件是式(3.75)的系数行列式 $|\langle (l,l^2L'S')LS\mid (l^2\overline{L}\,\overline{S},l)LS\rangle|=0$。

为此，我们计算该行列式：

$$\begin{vmatrix} \langle (p, p^{2\,1}P)^2D \mid (p^{2\,3}P, p)^2D\rangle & \langle (p, p^{2\,1}P)^2D \mid (p^{2\,1}D, p)^2D\rangle \\ \langle (p, p^{2\,3}D)^2D \mid (p^{2\,3}P, p)^2D\rangle & \langle (p, p^{2\,3}D)^2D \mid (p^{2\,1}D, p)^2D\rangle \end{vmatrix}$$

$$= \begin{vmatrix} -\sqrt{3}/4 & -\sqrt{3}/4 \\ \sqrt{3}/4 & \sqrt{3}/4 \end{vmatrix} = 0$$

可知，^2D 应是 $2p^3$ 内为泡利原理所容许的一个 LS 耦合项。

接着，利用式(3.75) 计算 CFP。

将上述矩阵元的值代入式(3.75) 得

$$-\sqrt{3}/4(p^{2\,3}P \mid\} p^{3\,2}D) - \sqrt{3}/4(p^{2\,1}D \mid\} p^{3\,2}D) = 0$$

$$\sqrt{3}/4(p^{2\,3}P \mid\} p^{3\,2}D) + \sqrt{3}/4(p^{2\,1}D \mid\} p^{3\,2}D) = 0$$

当然，这两个方程是线性相关的，只能用以得到

$$(p^{2\,3}P \mid\} p^{3\,2}D)/(p^{2\,1}D \mid\} p^{3\,2}D) = -1$$

再加上归一化条件

$$(p^{2\,1}D \mid\} p^{3\,2}D)^2 + (p^{2\,3}P \mid\} p^{3\,2}D)^2 = 1$$

可得

$$(p^{2\,1}D \mid\} P^{3\,2}D) = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (p^{2\,3}P \mid\} p^{3\,2}D) = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

于是，由方程(3.72)，可将 $2p^3$ 中为泡利原理所容许的 LS 耦合项 $\mid 2p^{3\,2}D\rangle$ 表示为

$$\mid 2p^{3\,2}D\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} \mid (p^{2\,3}P, p)^2D\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \mid (p^{2\,1}D, p)^2D\rangle \qquad (3.182)$$

最后来说^2F：生成它的母项，既可来自泡利原理容许的 $2p^{2\,1}D$，亦可来自泡利原理不容许的 $2p^{2\,3}D$。所以，同^4D 一样，也不会为泡利原理所容许。

总结起来，在开支壳层 $2p^3$ 中只能有 3 个 LS 耦合项^4S，^2P 和^2D 为泡利原理所容许。

至此，还须作一次验算，以确保上面的计算准确无误。

这次验算，以两种算法所得出的开支壳层 $2p^3$ 内所包容的状态数目是否符合为准。其一是一种很普遍的做法，

状态数目 $= 6!/[3!(6-3)!] = 20$

另一种恰是针对本次计算的，

$$\text{状态数目} = \sum_{\substack{\text{Term}\\ i=1}}^{3} (2L_i+1)(2S_i+1) = [(1)\cdot(4)] + [(3)\cdot(2)] + [(5)\cdot(2)] = 20$$

现在可以说，我们在前面所作的计算是完全正确的。

行路至此，我们也是仅完成了对于原子基函数的认知工作而已(即使在只有一个开支壳层的较简单的情形下，也多亏了 Racah 代数帮忙)。

2. 计算矩阵元(H_{ij})

先来构建(H_{ij})。

为此，就该(如前所述) 按照 J 值的不同对已得基函数加以归类，从而构建哈

密顿矩阵了。^4S项下的J值只能等于3/2，将它写在该项记号的右下角，即$^4S_{3/2}$；^2P项下的J值可能有两个，即1/2和3/2，将它们一并写在该项记号的右下角，即$^2P_{1/2,3/2}$；^2D项下的J值也可能有两个，即3/2和5/2，也将它们一并写在该项记号的右下角，即$^2D_{3/2,5/2}$。因此，若先依J值上升的次序、之后再依L值上升的次序来安排哈密顿矩阵，则该矩阵形如

$$(H_{ij})=\begin{pmatrix} H_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{22} & H_{23} & H_{24} & 0 \\ 0 & H_{32} & H_{33} & H_{34} & 0 \\ 0 & H_{42} & H_{43} & H_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{55} \end{pmatrix} \tag{3.183}$$

中，下角标1代表$^2P_{1/2}$，2代表$^4S_{3/2}$，3代表$^2P_{3/2}$，4代表$^2D_{3/2}$，5代表$^2D_{5/2}$。我们看到：由于J为孤立原子的好量子数，所以在J值不同的各基函数间是不可能有“相互作用”的；于是，在行列如此安排之下，本来是一个5×5的矩阵就自动降秩为三个独立的子矩阵：其中，两个为1×1的，一个为3×3的。从而，将大大简化将来矩阵对角化的手续。

按照已做出的安排，(H_{ij})计算的第一步是计算每个对角元H_{ii}中都有的成分E_{av}：由第一章008-1分节中的方程(1.85)：

$$E_{\text{av}}=\sum_{m=1}^{q}w_m\left\{\left[(E_k^m+E_n^m)+\frac{w_m-1}{2}E^{mm}\right]+\frac{1}{2}\sum_{l\neq m}^{q}w_lE^{ml}\right\}$$

以及在方程(1.85)中，由式(1.52)、式(1.53)、式(1.81)、式(1.80)：

$$E_k^i\equiv\left\langle i\left|-\frac{1}{2}\nabla^2\right|i\right\rangle_{\text{av}}=\frac{1}{2}\int_0^\infty P_{n_il_i}^*(r)\left[-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}+\frac{l_i(l_i+1)}{r^2}\right]P_{n_il_i}(r)\mathrm{d}r$$

$$E_n^i\equiv\left\langle i\left|-Z/r\right|i\right\rangle_{\text{av}}=\int_0^\infty -Z/r\left|P_{n_il_i}(r)\right|^2\mathrm{d}r$$

$$E^{ii}=F^0(ii)-\frac{2l_i+1}{4l_i+1}\sum_{k>0}\begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2F^k(ii)$$

$$E^{ij}=F^0(ij)-\frac{1}{2}\sum_{k=0}^{\infty}\begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2G^k(ij)$$

即可算得E_{av}。在此计算中，所需要知道的各种径向积分值都是在表3.2中Config.a行内查到的(因为那需要有我们在08-2分节中所述用自洽场迭代方法得到的径向波函数)。

首先算N原子($Z=7,N=7$)基组态$1s^22s^22p^3$的总动能E_k：

$$E_k=\sum_{m=1}^{q}w_mE_k^m=2\times(22.004)+2\times(2.396)+3\times(1.882)=54.446$$

再算总核势能E_n：

$$E_n = \sum_{m=1}^{q} w_m E_n^m = 2\times(-46.424)+2\times(-7.721)+3\times(-6.689) = -128.357$$

再计算同科电子间的库仑排斥能：

$$\sum_{m=1}^{q}\frac{w_m(w_m-1)}{2}E^{mm} = E^{1s1s}+E^{2s2s}+3E^{2p2p} = 4.110+0.687+3\times(0.625) = 6.672$$

其中

$$E^{1s1s} = F^0(1s,1s) = 4.110$$

$$E^{2s2s} = F^0(2s,2s) = 0.687$$

$$E^{2p2p} = F^0(2p,2p)-\frac{3}{5}\begin{pmatrix}1 & 2 & 1\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2 F^2(2p,2p) = 0.648-\frac{3}{5}\times\frac{2}{15}\times 0.288 = 0.625$$

注意，在且只在 E_{av} 中，各个电子的电子云分布都被处理成球对称的了(因而它们的量子力学电多极矩均已为零)，所以，即使在未满支层 $2p^3$ 中，这里 E^{2p2p} 中的 $F^2(2p,2p)$ 实际上也是库仑交换相互作用的一部分，并不是库仑直接相互作用的一部分(读者不要被它的 F 记号，而不是 G 记号给骗了。只因为它属同科电子间相互作用，所以才是 F 记号)。若不然，我们在此间正算的 E_{av} 的经典(在经典解释中，当然只有库仑直接相互作用一说)球对称性质岂不是要被取消了吗?

最后计算非同科电子间的库仑排斥能：

$$\sum_{m=1}^{q}\sum_{l\neq m}^{q}\frac{w_m w_l}{2}E^{ml} = 4E^{1s2s}+6E^{1s2p}+6E^{2s2p} = 4\times(0.945)+6\times(0.930)+6\times(0.598) = 12.948$$

其中

$$E^{1s2s} = F^0(1s,2s)-\frac{1}{2}\begin{pmatrix}0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2 G^0(1s,2s) = 0.982-\frac{1}{2}\times(0.075) = 0.945$$

$$E^{1s2p} = F^0(1s,2p)-\frac{1}{2}\begin{pmatrix}0 & 1 & 1\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2 G^1(1s,2p) = 0.945-\frac{1}{2}\times\frac{1}{3}\times 0.090 = 0.930$$

$$E^{2s2p} = F^0(2s,2p)-\frac{1}{2}\times\frac{1}{3}\times G^1(2s,2p) = 0.665-\frac{1}{6}\times(0.404) = 0.598$$

所以

$$E_{\text{av}} = E_k + E_n + \sum_{m=1}^{q} \frac{w_m(w_m - 1)}{2} E^{mm} + \sum_{m=1}^{q} \sum_{l \neq m}^{q} \frac{w_m w_l}{2} E^{ml}$$

$$= 54.446 - 128.357 + 6.672 + 12.948 = -54.291 \tag{3.184}$$

下面计算矩阵对角元中的 ΔH_{ii}^{C}。ΔH_{ii}^{C} 只可能来自开支壳层 $2p^3$ 内的两两电子间库仑排斥相互作用。

首先计算 ΔH_{11}^{C}：将方程(3.44)：

$$\langle \boldsymbol{\Psi}_i \mid \sum_{m<n} g_{mn} \mid \boldsymbol{\Psi}_j \rangle = \sum_{m=1}^{q} \frac{w_m(w_m - 1)}{2} \langle \psi_i \mid g_{(mm)} \mid \psi_j \rangle$$
$$+ \sum_{m<n} w_m w_n [\langle \psi_i \mid g_{(mn)} \mid \psi_j \rangle - \langle \psi_i \mid g_{(mn)} \mid \psi_j^{(\text{ex})} \rangle]$$

运用到 $1s^2 2s^2 2p^3$ 简单组态的实际情况：它只有一个未满支壳层 $2p^3$，所以只需在该支层内计算两两电子间的库仑相互作用(其他各两电子间的相互作用，如前所论，均已涵盖在 E_{av} 之内了)：

$$\sum_{m=1}^{q} \frac{w_m(w_m - 1)}{2} \langle \psi_i \mid g_{(mm)} \mid \psi_j \rangle$$
$$\Rightarrow \frac{3(3-1)}{2} \langle 2p(\vec{r}_1) 2p(\vec{r}_2) 2p(\vec{r}_3)^2 P_{1/2} \mid r_{23}^{-1} \mid 2p(\vec{r}_1) 2p(\vec{r}_2) 2p(\vec{r}_3)^2 P_{1/2} \rangle \tag{3.185}$$

这里，我们之所以把式(3.185)写得如此复杂，只不过是想再次提醒读者：在式(3.44)中，ψ_i 们应已是在层间解耦(在此组态中，当然并不需要)和剥离了交换反对称化之后并且在各支层内的电子坐标按基本排列的原子基函数，而 $g_{(mm)}$ 则是作用在支壳层 m 最后两个电子上面的。

为了便于初学读者时时把握住一般性的法则，我们将在下面的计算过程中不断插入一些必要的说明性文字，因此难免使得推导在表面上显得不那么顺畅。但是，如果真的能换来读者在理解和掌握上的便利，那就是值得的。

首先，我们暂且超越式(3.185)，更一般性地讨论原子结构的计算。

原子的哈密顿量 H，按照024节的定义，是一个标量算符 $H^{(0)}$。于是，由 Wigner-Eckart 定理(3.112)

$$\langle \alpha jm \mid T_q^{(k)} \mid \alpha' j' m' \rangle = (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \langle \alpha j \| T^{(k)} \| \alpha' j' \rangle$$

可知

$$\langle JM \mid H_0^{(0)} \mid J'M' \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{MM'} (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & 0 & J' \\ -M & 0 & M' \end{pmatrix} \langle J \| H^{(0)} \| J' \rangle$$
$$= \delta_{JJ'} \delta_{MM'} [J]^{-1/2} \langle J \| H^{(0)} \| J' \rangle \tag{3.186}$$

关于式(3.186)的由来，可作如下解释：在我们的算例中，由于用不到 α，所以去掉了这个累赘；由于 $H_0^{(0)}$ 在整体上毕竟是一个标量算符，于是出现了 $\delta_{JJ'} \delta_{MM'}$，接着

有了

$$(-1)^{J-M}\begin{pmatrix} J & 0 & J \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} = [J]^{-1/2}$$

我们已经把式(3.112)中的所有小写字母改换成了对应的大写字母，因为我们即将讨论的 $H^{(0)}$ 矩阵元中的基函数均为耦合基函数；再进一步，如果式(3.186)中的 J 正是原子总角动量量子数，那么，我们一向所说，“在 J 不同的各项之间是不可能有‘相互作用的’”就由式(3.186)给出了直接证明。

式(3.186)的贡献在于，正是它将哈密顿矩阵元的计算导入了纯物理因子的运算过程。

现在，对 $H^{(0)}$ 的内涵稍加分析。如果先只考虑其中的两两电子间的库仑相互作用，我们可单独将这部分记成 ${}^{C}H^{(0)}$，它的形式正如反映在(3.185)中的

$$r_{23}^{-1} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} C_{(2)}^{(k)} \cdot C_{(3)}^{(k)} \tag{3.187}$$

一样，是两个(k)秩张量的标量积 $C_{(2)}^{(k)} \cdot C_{(3)}^{(k)}$（另一物理因子$\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}$在这里姑且不论）。

在确知了算符的具体形式之后，我们转过来分析基函数。我们在此例中所面对的基函数均为 LS 耦合基函数，形如 ${}^{2S+1}L_J$：${}^4S_{3/2}$；${}^2P_{1/2,3/2}$ 和 ${}^2D_{3/2,5/2}$。

将算符和基函数综合起来分析，我们看到，有两件事需要处理：一是算符(3.187)只作用在空间坐标之上（而不作用在自旋坐标之上），所以基函数中 $LS\Rightarrow J$ 的耦合需要打开；二是算符(3.187)只作用在电子 2 和 3 的空间坐标之上（并没有作用在电子 1 的坐标之上），所以电子 1 与电子 2、3 间的角动量耦合也需打开。

为做第一件事，我们有式(3.131)：

$$\begin{aligned}&\langle \alpha_1 j_1 \alpha_2 j_2 j \,\|T^{(k)}\|\, \alpha_1' j_1' \alpha_2' j_2' j'\rangle \\ &= \delta_{\alpha_2\alpha_2'}\delta_{j_2j_2'}(-1)^{j_1+j_2+j'+k}[j,j']^{1/2}\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ j' & k & j_1' \end{Bmatrix}\langle \alpha_1 j_1 \,\|T^{(k)}\|\, \alpha_1' j_1'\rangle\end{aligned}$$

在式(3.131)中，去掉 α，令 $k=0$，并令 $j_1\Rightarrow L$，$j_2\Rightarrow S$ 和 $j\Rightarrow J$，可得

$$\begin{aligned}&\langle LSJ \,\|{}^{C}H^{(0)}\|\, L'S'J'\rangle \\ &= \delta_{JJ'}\delta_{SS'}(-1)^{L+S+J}[J]\begin{Bmatrix} L & S & J \\ J' & 0 & L' \end{Bmatrix}\langle L\,\|{}^{C}H^{(0)}\|\,L'\rangle \\ &= \delta_{JJ'}\delta_{SS'}(-1)^{L+S+J}[J]\begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & 0 \end{Bmatrix}\langle L\,\|{}^{C}H^{(0)}\|\,L'\rangle\end{aligned} \tag{3.188}$$

为做第二件事，我们有两件武器：

其一是 CFP 展开式(3.73)：

$$
\begin{aligned}
|l^3\alpha LS\rangle &= \sum_{\bar{L}\bar{S}(\bar{L}+\bar{S}=\text{even})} (l^2\bar{L}\,\bar{S}\,|\}l^3\alpha LS)\,|(l^2\bar{L}\,\bar{S},l)LS\rangle \\
&= \sum_{\bar{L}\bar{S}(\bar{L}+\bar{S}=\text{even})} (l^2\bar{L}\,\bar{S}\,|\}l^3\alpha LS)\,|(l,l^2\bar{L}\,\bar{S})LS\rangle
\end{aligned}
\tag{3.189}
$$

其二是 j_1j_2 解耦(3.132)：

$$
\begin{aligned}
&\langle \alpha_1 j_1 \alpha_2 j_2 j \| W^{(k)} \| \alpha_1' j_1' \alpha_2' j_2' j'\rangle \\
&= \delta_{\alpha_1\alpha_1'}\delta_{j_1j_1'}(-1)^{j_1+j_2'+j+k}[j,j']^{1/2}\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ k & j' & j_2' \end{Bmatrix}\langle \alpha_2 j_2 \| W^{(k)} \| \alpha_2' j_2'\rangle
\end{aligned}
$$

将式(3.189) 运用于式(3.188)，可得

$$
\begin{aligned}
&\langle LSJ \| {}^C H^{(0)} \| L'S'J'\rangle \\
&= \delta_{JJ'}\delta_{SS'}(-1)^{L+S+J}[J]\begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & 0 \end{Bmatrix} \\
&\quad \times \sum_{\bar{L}\bar{S}(\bar{L}+\bar{S}=\text{even})}\ \sum_{\bar{L}'\bar{S}'(\bar{L}'+\bar{S}'=\text{even})} (l^3LS\{|\,l^2\bar{L}\,\bar{S})(l^2\bar{L}'\bar{S}'\,|\}l^3L'S') \\
&\quad \times \langle (l,l^2\bar{L}\,\bar{S})LS \| {}^C H^{(0)} \| (l,l^2\bar{L}'\bar{S}')L'S'\rangle
\end{aligned}
\tag{3.190}
$$

注意，在式(3.190) 中，为了使读者看准变换的踪迹，不得不把本来已变得很简明了的 $\langle L \| {}^C H^{(0)} \| L'\rangle$ 暂且写得复杂起来。其中，又特别地恢复了与矩阵元的值并无直接关系的自旋标记，旨在关注 $\bar{L}+\bar{S}=\text{even}$ 的重要条件。既然现在已经看清，我们还是把它记得简单一些：

$$
\begin{aligned}
&\langle LSJ \| {}^C H^{(0)} \| L'S'J'\rangle \\
&= \delta_{JJ'}\delta_{SS'}(-1)^{L+S+J}[J]\begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & 0 \end{Bmatrix} \\
&\quad \times \sum_{\bar{L}}\sum_{\bar{L}'} (l^3L\{|\,l^2\bar{L})(l^2\bar{L}'\,|\}l^3L')\langle (l,l^2\bar{L})L \| {}^C H^{(0)} \| (l,l^2\bar{L}')L'\rangle
\end{aligned}
\tag{3.191}
$$

关于式(3.191) 中的 $\langle (l,l^2\bar{L})L \| {}^C H^{(0)} \| (l,l^2\bar{L}')L'\rangle$，由式(3.132)：

$$
\begin{aligned}
&\langle \alpha_1 j_1 \alpha_2 j_2 j \| W^{(k)} \| \alpha_1' j_1' \alpha_2' j_2' j'\rangle \\
&= \delta_{\alpha_1\alpha_1'}\delta_{j_1j_1'}(-1)^{j_1+j_2'+j+k}[j,j']^{1/2}\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ k & j' & j_2' \end{Bmatrix}\langle \alpha_2 j_2 \| W^{(k)} \| \alpha_2' j_2'\rangle
\end{aligned}
$$

可知

$$
\begin{aligned}
&\langle (l,l^2\bar{L})L \| {}^C H^{(0)} \| (l,l^2\bar{L}')L'\rangle \\
&= \delta_{LL'}(-1)^{l+\bar{L}'+L}[L,L']^{1/2}\begin{Bmatrix} l & \bar{L} & L \\ 0 & L' & \bar{L}' \end{Bmatrix}\langle \bar{L} \| {}^C H^{(0)} \| \bar{L}'\rangle
\end{aligned}
\tag{3.192}
$$

关于式(3.192) 中 $\delta_{LL'}$ 的由来，从数学上看，是因为 ${}^C H^{(0)}$ 为零秩张量；从物理上看，是因为当只考虑库仑相互作用时，L(还有 S) 就都是好量子数了。

将式(3.192)代入式(3.191),有

$$\begin{aligned}&\langle LSJ\,\|{}^{C}H^{(0)}\,\|L'S'J'\rangle\\&=\delta_{JJ'}\delta_{SS'}\delta_{LL'}(-1)^{L+S+J}[J]\begin{Bmatrix}L&J&S\\J'&L'&0\end{Bmatrix}[L,L']^{1/2}(-1)^{l+L}\\&\quad\times\sum_{\bar{L}}\sum_{\bar{L}'}(l^3L\{|\,l^2\bar{L})(l^2\bar{L}'\,|\}l^3L')(-1)^{\bar{L}'}\begin{Bmatrix}L&\bar{L}&l\\\bar{L}'&L'&0\end{Bmatrix}\langle\bar{L}\,\|{}^{C}H^{(0)}\,\|\bar{L}'\rangle\end{aligned}\tag{3.193}$$

在式(3.193)中,我们清楚地看到 $\delta_{JJ'}\delta_{SS'}\delta_{LL'}$。这表明,对于我们现在的目标组态 $2p^3$ 而言,在 LS 耦合方案下,库仑矩阵的非对角元只能为零(因为在组态 $2p^3$ 旗下,只可能有 3 个泡利原理容许的 LS 耦合项 ^4S, ^2P 和 ^2D,即使单就它们的 L 值而论,都已各不相同)。

至此,我们才刚刚抵达整个儿计算的核心部位:$\langle\bar{L}\,\|{}^{C}H^{(0)}\,\|\bar{L}'\rangle$。为了计算它,我们已有式(3.139):

$$\begin{aligned}&\langle\alpha_1j_1\alpha_2j_2jm\mid T^{(k)}\cdot W^{(k)}\mid\alpha_1'j_1'\alpha_2'j_2'j'm'\rangle\\&=\delta_{jj'}\delta_{mm'}(-1)^{j_1'+j_2+j}\begin{Bmatrix}j_1&j_2&j\\j_2'&j_1'&k\end{Bmatrix}\langle\alpha_1j_1\,\|T^{(k)}\,\|\alpha_1'j_1'\rangle\langle\alpha_2j_2\,\|W^{(k)}\,\|\alpha_2'j_2'\rangle\\&=\delta_{jj'}\delta_{mm'}(-1)^{j-m}\begin{pmatrix}j&0&j'\\-m&0&m'\end{pmatrix}\langle\alpha_1j_1\alpha_2j_2j\,\|T^{(k)}\cdot W^{(k)}\,\|\alpha_1'j_1'\alpha_2'j_2'j'\rangle\\&=\delta_{jj'}\delta_{mm'}[j]^{-1/2}\langle\alpha_1j_1\alpha_2j_2j\,\|T^{(k)}\cdot W^{(k)}\,\|\alpha_1'j_1'\alpha_2'j_2'j'\rangle\end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}&\langle\alpha_1j_1\alpha_2j_2j\,\|\,T^{(k)}\cdot W^{(k)}\,\|\,\alpha_1'j_1'\alpha_2'j_2'j'\rangle\\&=\delta_{jj'}(-1)^{j_1'+j_2+j}[j]^{1/2}\begin{Bmatrix}j_1&j_2&j\\j_2'&j_1'&k\end{Bmatrix}\langle\alpha_1j_1\,\|T^{(k)}\,\|\alpha_1'j_1'\rangle\langle\alpha_2j_2\,\|W^{(k)}\,\|\alpha_2'j_2'\rangle\end{aligned}\tag{3.194}$$

将式(3.194)运用于 $\langle\bar{L}\,\|{}^{C}H^{(0)}\,\|\bar{L}'\rangle$,有

$$\begin{aligned}&\langle\bar{L}\,\|{}^{C}H^{(0)}\,\|\bar{L}'\rangle\\&=\langle[l(2)l(3)]\bar{L}\,\|\sum_{k=0}^{\infty}\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}C_{(2)}^{(k)}\cdot C_{(3)}^{(k)}\,\|[l(2)l(3)]\bar{L}'\rangle\\&=\delta_{\bar{L}\bar{L}'}(-1)^{\bar{L}}[\bar{L}]^{1/2}\sum_kF^k\begin{Bmatrix}l&l&\bar{L}\\l&l&k\end{Bmatrix}\langle l\,\|C^{(k)}\,\|l\rangle^2\\&=\delta_{\bar{L}\bar{L}'}(-1)^{\bar{L}}[\bar{L}]^{1/2}\sum_kF^k\begin{Bmatrix}l&l&\bar{L}\\l&l&k\end{Bmatrix}[l]^2\begin{pmatrix}l&k&l\\0&0&0\end{pmatrix}^2\end{aligned}\tag{3.195}$$

将式(3.195)代入式(3.193),有

$$
\begin{aligned}
&\langle LSJ \,\|{}^{C}H^{(0)}\,\| L'S'J'\rangle \\
&= \delta_{JJ'}\delta_{SS'}\delta_{LL'}(-1)^{L+S+J}[J]\begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & 0 \end{Bmatrix}[L,L']^{1/2}(-1)^{l+L} \\
&\quad \times \sum_{\bar{L}}(l^3L\{|\,l^2\bar{L})(l^2\bar{L}\,|\}l^3L')(-1)^{\bar{L}}\begin{Bmatrix} L & \bar{L} & l \\ \bar{L} & L' & 0 \end{Bmatrix} \\
&\quad \times (-1)^{\bar{L}}[\bar{L}]^{1/2}\sum_k F^k\begin{Bmatrix} l & l & \bar{L} \\ l & l & k \end{Bmatrix}[l]^2\begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2
\end{aligned}
\tag{3.196}
$$

最后，考虑到式(3.186)，有

$$
\begin{aligned}
&\left\langle l^3LSJM \;\middle|\; \sum_k \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}C_{(2)}^{(k)}\cdot C_{(3)}^{(k)} \;\middle|\; l^3L'S'J'M'\right\rangle \\
&= \delta_{MM'}\delta_{JJ'}\delta_{SS'}\delta_{LL'}(-1)^{l+S+J}[J]^{1/2}\begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & 0 \end{Bmatrix}[L,L']^{1/2}[l]^2 \\
&\quad \times \sum_{\bar{L}}(l^3L\{|\,l^2\bar{L})(l^2\bar{L}\,|\}l^3L')\begin{Bmatrix} L & \bar{L} & l \\ \bar{L} & L' & 0 \end{Bmatrix}[\bar{L}]^{1/2} \\
&\quad \times \sum_k F^k\begin{Bmatrix} l & l & \bar{L} \\ l & l & k \end{Bmatrix}\begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2
\end{aligned}
\tag{3.197}
$$

式(3.197)就是我们在本分节中计算库仑矩阵元的基本公式。

首先，计算 ΔH_{11}^{C}(其中的上角标 C 表示只考虑电子间的库仑相互作用)。

在本例中，下角标1代表 ${}^2P_{1/2}$。为了计算 ΔH_{11}^{C}，必须先计算 H_{11}^{C}：这里用 H_{11}^{C} 表示在本例中唯一的未满支层 $2p^3$ 中两两电子间的库仑相互作用能(其他的能量成分均已被包容在 E_{av} 之中)。结合式(3.185)，我们有

$$
\begin{aligned}
H_{11}^{C} &= 3\left\langle {}^2P_{1/2} \;\middle|\; \sum_k \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}C_{(2)}^{(k)}\cdot C_{(3)}^{(k)} \;\middle|\; {}^2P_{1/2}\right\rangle \\
&= 3\left[\frac{1}{2}\right]^{1/2}\begin{Bmatrix} 1 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1 & 0 \end{Bmatrix}[1,1]^{1/2}[1]^2 \\
&\quad \times \sum_{\bar{L}}(l^3 1\{|\,l^2\bar{L})(l^2\bar{L}\,|\}l^3 1)\begin{Bmatrix} 1 & \bar{L} & 1 \\ \bar{L} & 1 & 0 \end{Bmatrix}[\bar{L}]^{1/2} \\
&\quad \times \sum_k F^k\begin{Bmatrix} 1 & 1 & \bar{L} \\ 1 & 1 & k \end{Bmatrix}\begin{pmatrix} 1 & k & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2
\end{aligned}
\tag{3.198}
$$

注意到，上式求和中的 k 出现在 6-j 符号 $\begin{Bmatrix} 1 & 1 & \bar{L} \\ 1 & 1 & k \end{Bmatrix}$ 中，所以它应满足三角形关系 $\delta(11k)$；还因为该 6-j 符号来自于 $C^{(k)}$ 的矩阵元，所以 $1+1+k=\text{even}$，于是 $k=\text{even}$；综合起来，$k=0,2$ 是它可取的仅有两个值。因此，可将下面的计算分成 $k=0$ 和 $k=2$ 两部分，分别予以计算：

当 $k=0$ 时，

$$H_{11}^{C(k=0)}=3F^0\left[\frac{1}{2}\right]^{1/2}\begin{Bmatrix}1 & 1/2 & 1/2\\ 1/2 & 1 & 0\end{Bmatrix}[1,1]^{1/2}[1]^2\begin{pmatrix}1 & 0 & 1\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2$$
$$\times\sum_{\bar{L}}(l^3 1\{|\, l^2\bar{L})(l^2\bar{L}\,|\}l^3 1)[\bar{L}]^{1/2}\begin{Bmatrix}1 & \bar{L} & 1\\ \bar{L} & 1 & 0\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}1 & 1 & \bar{L}\\ 1 & 1 & 0\end{Bmatrix}$$

因为,已知式(3.181)

$$\left|\ 2\mathrm{p}^{3\,2}P\right\rangle=\frac{2}{\sqrt{18}}\ \left|\ (\mathrm{p}^{2\,1}\mathrm{S},\mathrm{p})^2P\right\rangle-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{18}}\ \left|\ (\mathrm{p}^{2\,1}D,\mathrm{p})^2P\right\rangle-\frac{3}{\sqrt{18}}\ \left|\ (\mathrm{p}^{2\,3}P,\mathrm{p})^2P\right\rangle$$

所以

$$H_{11}^{C(k=0)}=3F^0\left[\frac{1}{2}\right]^{1/2}\begin{Bmatrix}1 & 1 & 0\\ 1/2 & 1/2 & 1/2\end{Bmatrix}[1,1]^{1/2}[1]^2\begin{pmatrix}1 & 0 & 1\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2$$
$$\times\left\{\left(\frac{2}{\sqrt{18}}\right)^2[0]^{1/2}\begin{Bmatrix}1 & 0 & 1\\ 0 & 1 & 0\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}1 & 1 & 0\\ 1 & 1 & 0\end{Bmatrix}\right.$$
$$+\left(\frac{-3}{\sqrt{18}}\right)^2[1]^{1/2}\begin{Bmatrix}1 & 1 & 1\\ 1 & 1 & 0\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}1 & 1 & 1\\ 1 & 1 & 0\end{Bmatrix}$$
$$\left.+\left[\frac{-\sqrt{5}}{\sqrt{18}}\right]^2[2]^{1/2}\begin{Bmatrix}1 & 2 & 1\\ 2 & 1 & 0\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}1 & 1 & 2\\ 1 & 1 & 0\end{Bmatrix}\right\}$$
$$=3F^0\cdot\sqrt{2}\cdot\frac{1}{\sqrt{6}}\cdot 3\cdot 9\cdot\frac{1}{3}\left\{\frac{2}{9}\cdot 1\cdot\frac{1}{\sqrt{3}}\cdot\frac{1}{3}+\frac{1}{2}\cdot\sqrt{3}\cdot\frac{1}{9}\right.$$
$$\left.+\frac{5}{18}\cdot\sqrt{5}\cdot\frac{1}{\sqrt{15}}\cdot\frac{1}{3}\right\}$$
$$=3F^0$$

$$H_{11}^{C(k=2)}=3F^2\left[\frac{1}{2}\right]^{1/2}\begin{Bmatrix}1 & 1 & 0\\ 1/2 & 1/2 & 1/2\end{Bmatrix}[1,1]^{1/2}[1]^2\begin{pmatrix}1 & 2 & 1\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2$$
$$\times\sum_{\bar{L}}(l^3 1\{|\, l^2\bar{L})(l^2\bar{L}\,|\}l^3 1)[\bar{L}]^{1/2}\begin{Bmatrix}1 & \bar{L} & 1\\ \bar{L} & 1 & 0\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}1 & 1 & \bar{L}\\ 1 & 1 & 2\end{Bmatrix}$$
$$=3F^2\cdot\sqrt{2}\cdot\frac{1}{\sqrt{6}}\cdot 3\cdot 9\cdot\frac{2}{15}\left\{\frac{2}{9}\cdot 1\cdot\frac{1}{\sqrt{3}}\cdot\frac{1}{3}+\frac{1}{2}\cdot\sqrt{3}\cdot\left(\frac{-1}{3}\right)\cdot\frac{1}{6}\right.$$
$$\left.+\frac{5}{18}\cdot\sqrt{5}\cdot\frac{1}{\sqrt{15}}\cdot\frac{1}{30}\right\}$$
$$=0F^2$$

所以

$$H_{11}^{C}=3F^0$$

但已知在 $2\mathrm{p}^3$ 支层内两两电子库仑相互作用的球平均能量为

$$3E^{2p2p}=3\left[F^0(2p,2p)-\frac{2l+1}{4l+1}\begin{pmatrix}1&2&1\\0&0&0\end{pmatrix}^2F^2(2p,2p)\right]$$
$$=3\left[F^0-\frac{3}{5}\,\frac{2}{15}F^2\right]=3F^0-\frac{6}{25}F^2$$

所以

$$\Delta H_{11}^{C}=3F^0-\left[3F^0-\frac{6}{25}F^2\right]=\frac{6}{25}F^2(2p,2p)\approx 0.24\times 0.288\approx 0.0691 \tag{3.199}$$

我们看到，F^0 只在 E_{av} 中而对 ΔH_{11}^{C} 没有贡献，这是完全正确的。这就是说，F^0 自己就是经典物理(在那里当然只有库仑直接而无库仑交换) 中两电子(当然也没有什么电子云分布) 间相互作用的全部；而在同一支层内各个 LS 耦合项下的 F^2，说来就要复杂些：首先必须肯定的是，它是量子力学的产物，因为它的存在导源于电子云分布；再进一步说，这里的 F^2 并不像它在 E_{av} 中那样单纯(只是库仑交换的反映)，它也包容着两两 2p 电子之间库仑直接相互作用中的非球对称的部分。如此说来，我们计算所得的结果，$H_{11}^{C}=3F^0$，说明上述两部分都不为零，只不过是因为它们恰好大小相等、负正号相反而彼此相消掉了。

下面，来算 ΔH_{22}^{C}：

下角标 2 在本例中代表着 $^4S_{3/2}$。如式(3.197) 所示：

$$H_{22}^{C}=3\left\langle {}^4S_{3/2}\right|\sum_k \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}C_{(2)}^{(k)}\cdot C_{(3)}^{(k)}\left|{}^4S_{3/2}\right\rangle$$
$$=3(-1)^{1+3/2+3/2}\left[\frac{3}{2}\right]^{1/2}\begin{Bmatrix}0&3/2&3/2\\3/2&0&0\end{Bmatrix}[0,0]^{1/2}[1]^2$$
$$\times(l^30\{|\,l^21)(l^21\,|\}l^30)\begin{Bmatrix}0&1&1\\1&0&0\end{Bmatrix}[1]^{1/2}\sum_k F^k\begin{Bmatrix}1&1&1\\1&1&k\end{Bmatrix}\begin{pmatrix}1&k&1\\0&0&0\end{pmatrix}^2$$
$$=3\cdot 2\cdot\left(\frac{-1}{2}\right)\cdot 1\cdot 9\times 1\cdot\frac{1}{\sqrt{3}}\cdot\sqrt{3}\cdot\sum_k F^k\begin{Bmatrix}1&1&1\\1&1&k\end{Bmatrix}\begin{pmatrix}1&k&1\\0&0&0\end{pmatrix}^2$$

所以，

$$H_{22}^{C}=-27\left[\begin{Bmatrix}1&1&1\\1&1&0\end{Bmatrix}\begin{pmatrix}1&0&1\\0&0&0\end{pmatrix}^2F^0+\begin{Bmatrix}1&1&1\\1&1&2\end{Bmatrix}\begin{pmatrix}1&2&1\\0&0&0\end{pmatrix}^2F^2\right]$$
$$=-27\left[\left(\frac{-1}{3}\right)\cdot\frac{1}{3}F^0+\frac{1}{6}\cdot\frac{2}{15}F^2\right]$$
$$=3F^0-\frac{3}{5}F^2$$

所以，

$$\Delta H_{22}^{C} = 3F^0 - \frac{3}{5}F^2 - \left[3F^0 - \frac{6}{25}F^2\right]$$

$$= -\frac{3}{5}F^2 + \frac{6}{25}F^2 = -\frac{9}{25}F^2 \approx -\frac{9}{25}\times 0.288 \approx -0.104 \quad (3.200)$$

下面,来算 ΔH_{33}^{C}：

下角标 3 在本例中代表着 $^2P_{3/2}$,如式(3.197) 所示,

$$H_{33}^{C} = 3\left\langle {}^2P_{3/2}\left|\sum_k \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}C_{(2)}^{(k)}\cdot C_{(3)}^{(k)}\right|{}^2P_{3/2}\right\rangle$$

$$= 3(-1)^{1+1/2+3/2}\left[\frac{3}{2}\right]^{1/2}\begin{Bmatrix}1 & 3/2 & 1/2\\ 3/2 & 1 & 0\end{Bmatrix}[1,1]^{1/2}[1]^2$$

$$\times\sum_{\bar{L}}(l^3 1\{|\,l^2\bar{L})(l^2\bar{L}\,|\}l^3 1)\begin{Bmatrix}1 & \bar{L} & 1\\ \bar{L} & 1 & 0\end{Bmatrix}[\bar{L}]^{1/2}$$

$$\times\sum_k F^k\begin{Bmatrix}1 & 1 & \bar{L}\\ 1 & 1 & k\end{Bmatrix}\begin{pmatrix}1 & k & 1\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2$$

$$= -3\cdot 2\cdot\left(\frac{-1}{2\sqrt{3}}\right)\cdot 3\cdot 9\times\sum_{\bar{L}}(l^3 1\{|\,l^2\bar{L})(l^2\bar{L}\,|\}l^3 1)\begin{Bmatrix}1 & \bar{L} & 1\\ \bar{L} & 1 & 0\end{Bmatrix}$$

$$\times[\bar{L}]^{1/2}\sum_k F^k\begin{Bmatrix}1 & 1 & \bar{L}\\ 1 & 1 & k\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}1 & k & 1\\ 0 & 0 & 0\end{Bmatrix}^2$$

$$= 27\sqrt{3}\sum_{\bar{L}}(l^3 1\{|\,l^2\bar{L}\ )(l^2\bar{L}\,|\}l^3 1)\begin{Bmatrix}1 & \bar{L} & 1\\ \bar{L} & 1 & 0\end{Bmatrix}[\bar{L}]^{1/2}\sum_k F^k$$

$$\times\begin{Bmatrix}1 & 1 & \bar{L}\\ 1 & 1 & k\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}1 & k & 1\\ 0 & 0 & 0\end{Bmatrix}^2 \quad (3.201)$$

把式(3.201) 与式(3.198) 两项对比,发现它们是完全相同的。这说明 H_{ii}^{C} 的值与 J 无关,当然是合理的,因为在 $^2P_{1/2}$ 和 $^2P_{3/2}$ 两个基函数之间只能反映旋轨相互作用的不同。所以,

$$\Delta H_{33}^{C} = \Delta H_{11}^{C} = 3F^0 - \left[3F^0 - \frac{6}{25}F^2\right] = \frac{6}{25}F^2(2\mathrm{p},2\mathrm{p}) \approx 0.24\times 0.288 \approx 0.0691 \quad (3.202)$$

下面,来算 ΔH_{44}^{C}：

下角标 4 在本例中代表着 $^2D_{3/2}$,如式(3.197) 所示：

$$H_{44}^{C} = 3\left\langle {}^2D_{3/2}\left|\sum_k \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}C_{(2)}^{(k)}\cdot C_{(3)}^{(k)}\right|{}^2D_{3/2}\right\rangle$$

$$= 3(-1)^{1+1/2+3/2}\left[\frac{3}{2}\right]^{1/2}\begin{Bmatrix}2 & 3/2 & 1/2\\ 3/2 & 2 & 0\end{Bmatrix}[2,2]^{1/2}[1]^2$$

$$\times\sum_{\bar{L}}(l^3 2\{|l^2\bar{L})(l^2\bar{L}|\}l^3 2)\begin{Bmatrix}2 & \bar{L} & 1\\ \bar{L} & 2 & 0\end{Bmatrix}[\bar{L}]^{1/2}\sum_k F^k\begin{Bmatrix}1 & 1 & \bar{L}\\ 1 & 1 & k\end{Bmatrix}\begin{pmatrix}1 & k & 1\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2$$

所以，

$$\begin{aligned}H_{44}^{C(k=0)} &= -3F^0\cdot 2\cdot\frac{1}{2\sqrt{5}}\cdot 5\cdot 9\cdot\frac{1}{3}\left\{\left(\frac{-1}{\sqrt{2}}\right)^2\cdot\frac{1}{\sqrt{15}}\cdot\sqrt{3}\cdot\left(\frac{-1}{3}\right)\right.\\ &\quad\left.+\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2\cdot\left(\frac{-1}{5}\right)\cdot\sqrt{5}\cdot\frac{1}{3}\right\}\\ &= 3F^0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}H_{44}^{C(k=2)} &= -3F^2\cdot 2\cdot\frac{1}{2\sqrt{5}}\cdot 5\cdot 9\cdot\frac{2}{15}\left\{\left(\frac{-1}{\sqrt{2}}\right)^2\cdot\frac{1}{\sqrt{15}}\cdot\sqrt{3}\cdot\frac{1}{6}\right.\\ &\quad\left.+\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2\cdot\left(\frac{-1}{5}\right)\cdot\sqrt{5}\cdot\frac{1}{30}\right\}\\ &= -\frac{6}{25}F^2\end{aligned}$$

所以，

$$H_{44}^C = 3F^0 - \frac{6}{25}F^2$$

所以，

$$\Delta H_{44}^C = 3F^0 - \frac{6}{25}F^2 - \left[3F^0 - \frac{6}{25}F^2\right] = 0 \tag{3.203}$$

当然，

$$\Delta H_{55}^C = \Delta H_{44}^C = 0 \tag{3.204}$$

现在，我们必须验算一下，在上面的计算中是否有误。验算的方法非常简单：这里一共有三个 LS 耦合项，它们是 ^4S，^2P，^2D。求出 ΔH_{ii}^C 的加权平均值 $(\Delta H_{ii}^C)_{av}$，看看 $(\Delta H_{ii}^C)_{av}$ 是否为零即知。

$$(\Delta H_{ii}^C)_{av} = \frac{4\Delta H_{22}^C + 6\Delta H_{11}^C + 10\Delta H_{44}^C}{20} = \frac{F^2}{20}\left[4\left(\frac{-9}{25}\right) + 6\,\frac{6}{25}\right] = 0$$

这是一个料想中的、合理的结果：组态平均能量本身的内涵正是如此。

尽管我们的计算现在并未完成，尚未考虑旋轨相互作用，因此也尚未对角化哈密顿矩阵，但是我们已能料到：由于在很轻的 $(Z=7)$ 的氮原子中旋轨相互作用不会对能级结构带来重大影响，所以，现已计算出的哈密顿矩阵对角元的能量不会与原子的本征能量相差很多。因此，现在就来观察一下上面所列三个 LS 耦合项能量高低的排布就已经具有实际的物理意义了。前面的计算结果表明，若依能量由低到高排序，则有：^4S，^2D，^2P。这个结果应该触发读者对一条定则（史称 Hund 定则）的联想。这条定则说："在一个既定的组态之下，总自旋角动量量子数 S 最大

的LS耦合项能量最低;而当S相同时,总轨道角动量量子数L较大的LS耦合项能量较低”。对照这条定则,反观我们算得的排序,两者的确是相符的。这亦可作为我们计算无误的另一个证据,因为尽管 Hund 定则并不像当年 Hund 经验地归纳出它的时候所想象的那样普遍(因此我们此前并没有把它作为一个重要的物理目标加以讨论),但是后来早已证明,当目标组态只含有一个未满支层时,Hund 定则就是对的。所以,这里将它作为验算的标准之一,是安全的。至此,我们和读者已经共同经历了亲手计算,于是可以比那些只知坐而论道的人更有条件把 Hund 定则背后的物理开掘出来:我们看到,在 $1s^2 2s^2 2p^3$ 组态之内的^4S,^2D,^2P 三项之间,它们能差的来源只在于F^2 的系数不同;我们在前面剖析 H_{11}^C 的能量时刚刚说过,在 $2p^3$ 组态下各自的 LS 耦合项中,F^2 包括了库仑交换和库仑直接相互作用中非球对称部分两种内容。于是,定性地说,^4S,^2D,^2P 三项之间能量的变化都可以在这两种内容的消长变化中得到解释。

在^4S 中,三个 2p 电子的自旋取向一致(即它们的自旋取向坐标 s_z 相等:注意电子旋轨函数(1.36)中自旋取向函数的形式$\sigma_{m_s}(s_z)=\delta_{m_s s_z}$),于是,电子的全同性原理(原子的行列式波函数就是该原理的数学表达形式)既取消了它们的空间坐标也相等的可能性(要牢记,每个电子旋轨函数均为三个空间坐标 r,θ,ϕ 和一个自旋取向坐标 s_z 共四个变量的函数),也进一步使得它们彼此紧邻的可能性变得很小。所以,它们之间的波函数交换反对称性排开(并非源于任何力的作用)是最大的,也就是库仑交换作用是最大的;于是,而后的库仑直接作用中的非球对称部分就因为这种(预先)排开而变小。总结起来,^4S 的能量就在上述两种内容的一长一消中达到最低。

说到这里,也许有心的人会问:“如此说来,电子间的交换反对称性排开岂不是影响不到库仑直接相互作用中的球对称部分了吗?”应该说,这个问题提得是很尖锐的。读者应当记得,在本书第一章 08 节中,只给出了基于变分组态平均能量的 HF 方程组,也就是说,该 HF 方程组不是 LS 耦合项分辨的,由这样的 HF 方程组通过迭代求解所得到的电子径向函数当然就不是 LS 耦合项分辨的,于是由这样的 2p 电子径向函数积分得到的 F^0 就不会是 LS 耦合项分辨的。所以,我应先回答上述提问的一半:“如果你所用的 HF 方程组是基于变分组态平均能量的,那么,结论的确如此;”可是,历史上的确也有人提出过,要针对一个组态之内的每一个具体的LS耦合项的能量表达式做一次变分,重推HF方程组,从而得到LS耦合项分辨的电子径向函数。这样做了以后,就应有 $F^0=F^0(LS)$,从而体现出电子间的交换反对称性排开对于库仑直接相互作用中的球对称部分的影响。对此,我的评论是:“理儿倒真是这么个理儿,可惜由于视野不开,提出的办法不合时宜。”为什么

呢?让我们先看看在本例中实算的数据:

$$E_{av} = -54.291$$

$$3F^0(2p,2p) = 3 \times 0.648 = 1.944$$

注意到,$3F^0$ 的总量仅为 1.9,于是可以依照 HF 方程组迭代求解的逻辑设问:那么上面所论所能引起它的变化又将会有几何呢?以如此小的变化汇入原子总能量 $E(LS) \approx E_{av}$ 的变分之中,又能对电子的径向函数有多大影响呢?

不仅因为作者本人对这个问题的答案是消极的,还因为那个建议也带来了相应的麻烦,我们在 08 节中也说过了,如果不添加其他的正交化手续,由两次迭代所分别得到的径向函数(在 P_{nl} 和 $P_{n'l}$,$n' \neq n$)间(比如,在本例中 P_{1s} 和 P_{2s} 之间)实际上就没有理论所设定的正交关系。所以,我的确并不赞成一边在单组态近似下,另一边却在那种 LS 耦合项分辨的 HF 方程组下干活儿。读者应还记得,我们在第一章中曾经反复强调过"电子相关"的重要性。在单组态近似(即中心场近似)下,"电子相关"已经被抹杀了;在这个前提下,若只是单方面地细化那些影响量已与被抹杀了的因素同级的东西并付出不小的代价,那是合理的吗?!所以总结起来我的最后意见是,"待到理论模型已经能够包容电子相关时,就可以在 LS 耦合项分辨的 HF 方程组下干活儿。那时,付出上述代价也是值得的;那时且只有那时,包括我们正在这里讨论的局部问题在内的所有非相对论原子行为才能得到更加全面真实(而非单方面扭曲)的反映。"

现在,回到正题,让我们对比地看看 ^2D 项的能量。从能量数值上看去,它的能量与组态平均的相等;但在物理内容(这里只论未满的 $2p^3$ 支层,且只论 F^2 的系数)中分析,两者却并不一样:前者是库仑交换和库仑直接相互作用中的非球对称部分的总和,而后者却只有库仑交换相互作用。注意到,在三个 LS 耦合项中,虽然它的 L 值是最大的,但 $L=2$ 并不是三个 p 电子的矢量耦合可能出现的最大 L 值,而是因为泡利原理取消了 $L_{max}=3$ 的可能性之后,它的 L 值才显出最大的。用经典轨道的观点看问题,意味着三个 p 电子的轨道并不都处在同一个平面上,因此它们之间的库仑排斥未必是最大的。这样就可以定性地解释它的能量可以不比 ^2P 项的来得高;它的 $S=1/2$,于是库仑交换相互作用对它的影响肯定没有在 ^4S 中的那么大,所以它的能量比 ^4S 的高是肯定的。

现在,对比地看看 ^2P 项的能量。这项的能量很特别:$H_{11}^{C} = 3F^0$,即它没有 F^2 成分。在前面我们已经说过了,$H_{11}^{C} = 3F^0$ 决不意味着没有库仑交换也没有库仑直接相互作用的非球对称部分,而只能是两者相消的结果,因为仅就库仑交换相互作用而论,三个 p 电子的总自旋角动量量子数 $S=1/2$ 表明,其中必有两个电子的自旋取向坐标(如 s_{z1} 和 s_{z2})是相同的。在这里,定性论理的任务是,要能够说明为

什么^2P项的能量比^2D项的来得高。当然，只像上面那样说“^2D项的能量可以不比^2P项的来得高”是不能令人满意的。要回答这个问题，只看$2p^3$组态下这两项本身已经不行了，因为它们的S相同，它们的L又分别与不考虑泡利原理时所能得到的$L_{\max}=3$或$L_{\min}=0$紧邻。在这种情况下，请读者不要忘了：“找他不行，就找他的母态。”为此，让我们单独考察一下$2p^2$组态下三个泡利原理容许的LS耦合项^3P；^1D，^1S（分别记为a,b,c）的能量排布情况，易于算出a,b,c各项库仑相互作用能量与$2p^2$组态的平均能量之差分别为：$\Delta H^C_{aa}=-0.12F^2$，$\Delta H^C_{bb}=+0.12F^2$和$\Delta H^C_{cc}=+0.48F^2$。在计算出的数据中，我们注意到，^1S的能量高悬于其他两项的能量之上。现在，让我们通过式（3.181）和式（3.182）看看$2p^3$组态中^2P项和^2D项各自的CFP：

$$\left|2p^{3\,2}P\right\rangle=\frac{2}{\sqrt{18}}\left|\left(p^{2\,1}S,p\right)^2P\right\rangle-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{18}}\left|\left(p^{2\,1}D,p\right)^2P\right\rangle-\frac{3}{\sqrt{18}}\left|\left(p^{2\,3}P,p\right)^2P\right\rangle$$

$$\left|2p^{3\,2}D\right\rangle=-\frac{1}{\sqrt{2}}\left|\left(p^{2\,3}P,p\right)^2D\right\rangle+\frac{1}{\sqrt{2}}\left|\left(p^{2\,1}D,p\right)^2D\right\rangle$$

立即发现，在^2D项的母态中，没有$2p^2$组态中能量高悬的^1S项，这就难怪^2D项的能量比^2P项的能量来得低了：只要看一眼$\langle\bar{L}\|^CH^{(0)}\|\bar{L}'\rangle$在方程（3.193）中的地位，就不用再说什么了。

$$\begin{aligned}&\langle LSJ\|^CH^{(0)}\|L'S'J'\rangle\\&=\delta_{JJ'}\delta_{SS'}\delta_{LL'}(-1)^{L+S+J}[J]\begin{Bmatrix}L&J&S\\J'&L'&0\end{Bmatrix}[L,L']^{1/2}(-1)^{l+L}\\&\quad\times\sum_{\bar{L}}\sum_{\bar{L}}(l^3L\{|\,l^2\bar{L})(l^2\bar{L}'\,|\}l^3L')(-1)^{\bar{L}'}\begin{Bmatrix}L&\bar{L}&l\\\bar{L}'&L'&0\end{Bmatrix}\langle\bar{L}\|^CH^{(0)}\|\bar{L}'\rangle\end{aligned}$$

到此，我们得清点一下，看看对哈密顿矩阵（3.183）的计算做到什么程度了：简而言之，就剩旋轨相互作用矩阵元没有计算了。具体地说，在哈密顿矩阵（3.183）中，所有11个非零矩阵元中的旋轨相互作用矩阵元都还有待计算，其中包括5个对角元中的旋轨相互作用矩阵元和6个非对角元。这就是说，那6个非对角元都只是旋轨相互作用矩阵元（其中的道理我们已经反复说过了），正是它们把$J=3/2$的3个LS耦合项^4S，^2P，^2D联系了起来，组成了一个有待对角化的3×3子矩阵。

同前面计算库仑相互作用时一样，我们也必须从寻求计算的一般法则开始。

从本书开篇伊始（见05节），我们已经一再阐明，我们所论的旋轨相互作用是指一个电子的轨道角动量与其自身的自旋角动量之间的相互作用。这就是说，它

是一个对称的单电子算符。在方程(1.23)中,已经给出了它的数学表达式

$$\sum_{i=1}^{N}\xi_i(r_i)\vec{l}_i\cdot\vec{s}_i \tag{3.205}$$

由式(3.38)可知,在单组态近似和 LS 耦合基下,任何一个对称的单电子算符的矩阵元均可表示为

$$\left\langle \boldsymbol{\Psi}_i \left| \sum_{k=1}^{N} f_k \right| \boldsymbol{\Psi}_j \right\rangle = \sum_{k=1}^{q} w_k \langle \psi_i \mid f_{(k)} \mid \psi_j \rangle$$

在方程(3.38)的右边,$\psi_{i,j}$ 均为剥离了层间交换反对称化了的 LS 耦合基函数;求和是对各个支层进行的;在各支层之内,电子坐标的排列均为基本排列;$f_{(k)}$ 只作用在第 k 支层中的最后一个电子身上。对于我们现在具体的目标组态 $1s^2 2s^2 2p^3$ 和目标算符 $f_{(k)} = \xi_k(r_k)\vec{l}_k\cdot\vec{s}_k$ 而言,有来自两个方面且彼此独立的理由(只要有其中一个就够了),可以不去理睬 $1s^2$ 和 $2s^2$ 两支层:一是因为这两支层都是满的,二是因为这两支层都是 ns^2 支层($l=0$)。因此,对于现在具体的相对简单的问题而言,式(3.38)的计算将只涉及未满且 $l=1$ 的 $2p^3$ 支层。于是,由式(3.38),并在已明确算符 $l^{(1)}\cdot s^{(1)}$ 只作用在 $2p^3$ 支层内最后一个电子上的前提下,我们有

$$3\langle LSJM \mid l^{(1)}\cdot s^{(1)} \mid L'S'J'M'\rangle = d_{2p}\cdot\zeta_{2p} \tag{3.206}$$

在式(3.206)中,$\zeta_{2p} = \int_0^\infty \xi_{2p}(r) \mid P_{2p}(r) \mid^2 \mathrm{d}r$ 是在矩阵元计算过程中产生的旋轨相互作用算符径向因子 $\xi_{2p}(r)$ 的径向积分,ζ_{2p} 的数值需由已知径向函数 $P_{2p}(r)$ 积分求得。表 3-2 没有给出它的数据,我们将在用到它的时候给出一个判估值。提出 ζ_{2p} 这个径向积分因子之后,我们仍沿用与在式(3.206)中的同样记号来标识角部因子 d_{2p}。运用式(3.139)

$$\begin{aligned}&\langle \alpha_1 j_1 \alpha_2 j_2 jm \mid T^{(k)}\cdot W^{(k)} \mid \alpha_1' j_1' \alpha_2' j_2' j'm'\rangle \\ &= \delta_{jj'}\delta_{mm'}(-1)^{j'_1+j_2+j}\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ j_2' & j_1' & k\end{Bmatrix}\langle \alpha_1 j_1 \| T^{(k)} \| \alpha_1' j_1'\rangle\langle \alpha_2 j_2 \| W^{(k)} \| \alpha_2' j_2'\rangle\end{aligned}$$

我们有

$$\begin{aligned}d_{2p} &= 3\langle LSJM \mid l^{(1)}\cdot s^{(1)} \mid L'S'J'M'\rangle \\ &= 3\delta_{JJ'}\delta_{MM'}(-1)^{L'+S+J}\begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1\end{Bmatrix}\langle L \| l^{(1)} \| L'\rangle\langle S \| s^{(1)} \| S'\rangle \\ &\left(\text{考虑到 } u_q^{(1)} = \frac{J_q^{(1)}}{\langle l \| J^{(1)} \| l'\rangle}\ \text{式(3.141)}\right) \\ &= 3\delta_{JJ'}\delta_{MM'}(-1)^{L'+S+J}\begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1\end{Bmatrix}\langle l \| l^{(1)} \| l\rangle\langle L \| u^{(1)} \| L'\rangle\langle S \| s^{(1)} \| S'\rangle \\ &(\text{考虑到 } v^{(k1)} \equiv u^{(k)} s^{(1)}\ \text{式(3.154)})\end{aligned}$$

$$= 3\delta_{JJ'}\delta_{MM'}(-1)^{L'+S+J}\begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix}\langle l \| l^{(1)} \| l \rangle \langle LS \| v^{(11)} \| L'S' \rangle \quad (3.207)$$

运用式(3.157)

$$\langle l^w \alpha LS \| V^{(k1)} \| l^w \alpha' L'S' \rangle$$
$$= (3/2)^{1/2} w (-1)^{l+L+k} [L, L', S, S']^{1/2} \sum_{\bar{\alpha}\bar{L}\bar{S}} (-1)^{\bar{L}+\bar{S}+S+3/2}$$
$$\times \begin{Bmatrix} l & l & k \\ L & L' & \bar{L} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} s & s & 1 \\ S & S' & \bar{S} \end{Bmatrix} (l^w \alpha LS \{ | l^{w-1} \bar{\alpha} \bar{L} \bar{S}) (l^{w-1} \bar{\alpha} \bar{L} \bar{S} | \} l^w \alpha' L'S')$$

并且用这里的 $v^{(11)}$ 取代式(3.157) 中的 $V^{(k1)}$，注意到本例中的 $l=1, s\equiv 1/2$，式(3.207) 则变成

$$d_{2\mathrm{p}} = 3\delta_{JJ'}\delta_{MM'}(-1)^{L'+S+J}\begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix}(6)^{1/2}(3/2)^{1/2}(-1)^{1+L+1}$$
$$(-1)^{S+3/2}[L, L', S, S']^{1/2}$$
$$\times \sum_{\bar{L}\bar{S}} (-1)^{\bar{L}+\bar{S}} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ L & L' & \bar{L} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & 1 \\ S & S' & \bar{S} \end{Bmatrix}$$
$$\times (l^w LS \{ | l^{w-1} \bar{L}\, \bar{S}) (l^{w-1} \bar{L}\, \bar{S} | \} l^w L'S')$$
$$= 9\delta_{JJ'}\delta_{MM'}(-1)^{L'+L+2S+J+3/2}\begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix}[L, L', S, S']^{1/2}$$
$$\times \sum_{\bar{L}\bar{S}} (-1)^{\bar{L}+\bar{S}} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ L & L' & \bar{L} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & 1 \\ S & S' & \bar{S} \end{Bmatrix}$$
$$(p^3 LS \{ | p^2 \bar{L}\, \bar{S}) (p^2 \bar{L}\, \bar{S} | \} p^3 L'S') \quad (3.208)$$

在本例中，方程(3.208) 就是我们用以计算旋轨相互作用矩阵元角部的基本公式。

此后，我们用 H_{ij}^{so} 来标记在哈密顿矩阵(3.183) 中旋轨相互作用的矩阵元。注意，即使在(3.183) 的对角元中，它也肯定是游离于 E_{av} 之外的；而在非对角元中，它就是该元的全部。

观察式(3.208)，我们有下面的话要说：

首先注意到，$2\mathrm{p}^3$ 从一个特定的角度看去是很特殊的：它是一个半满层。Cowan 在他的书中[46]，(式(11.74)) 已经指出，由于

$$\langle l^{2l+1} LS \| V^{(k1)} \| l^{2l+1} LS \rangle = (-1)^k \langle l^{2l+1} LS \| V^{(k1)} \| l^{2l+1} LS \rangle$$

所以，当 k 为奇数时，则必有 $\langle l^{2l+1} LS \| V^{(k1)} \| l^{2l+1} LS \rangle = 0$。从这个视角看问题，所有 5 个对角元均有 $H_{ii}^{so} = 0$ 而不必细算了。不过，除了 H_{22}^{so} 因为还有下面要说的另外为零的理由而不算之外，其他 4 个我们还要算一算，以验证式(3.208) 的正确性。

其次看到，若以哈密顿矩阵(3.183) 的主对角线为轴，式(3.208) 则是轴对称的，即 $H_{ij}^{so} = H_{ji}^{so}$。这个性质，是由式(3.208) 中相因子的特性以及三个 6-j 符号的

特性共同决定的。先来观察相因子：尽管在$(-1)^{L'+L+2S+J+3/2}$中，S与S'地位不对称，但在此例中，(S,S')却只有$(1/2,3/2)$两个可取值；所以，当矩阵元的左右矢对换时，并改变不了相因子$(-1)^{2S}$的值。在6-j符号$\begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix}$中，$(LS)$对与$(S'L')$对的地位是平等的；而在6-$j$符号$\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ L & L' & L \end{Bmatrix}$中，$L$与$L'$的地位是平等的；且在6-$j$符号$\begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & 1 \\ S & S' & S \end{Bmatrix}$中，$S$与$S'$的地位也是平等的。于是，上述性质共同决定了$H_{ij}^{so}$的轴对称性质。这是一个合理的现象，因为$H$矩阵既是一个厄米矩阵又是一个实矩阵。这就从一个紧要的侧面表明了式(3.208)的正确性。

最后注意到，若使其中的6-j符号$\begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix}$的值非零，必须让如下四个三角形关系：$\delta(LSJ)$，$\delta(LL'1)$，$\delta(S'S1)$，$\delta(S'L'J')$同时成立。由此，即可判断出，在哈密顿矩阵(3.183)的所有11个H_{ij}^{so}中，$H_{22}^{so}=0$，因为$\delta(001)=0$；$H_{24}^{so}=H_{42}^{so}=0$，因为$\delta(021)=0$；所以，尚存非零的8个$H_{ij}^{so}$待计算，但由于对称性，只需计算出其中的6个即可(当然，其中还有4个对角元我们已知它们的值为零，只是验算而已)。

下面，依次计算H_{11}^{so}，H_{33}^{so}，H_{44}^{so}，H_{55}^{so}；$H_{23}^{so}=H_{32}^{so}$，$H_{34}^{so}=H_{43}^{so}$：

$$\begin{aligned} H_{11}^{so} &= 9\zeta_{2p}(-1)^{1+1+1+1/2+3/2}\begin{Bmatrix} 1 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1 & 1 \end{Bmatrix}[1,1,1/2,1/2]^{1/2} \\ &\quad\times\left\{\frac{4}{18}\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & 1 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{Bmatrix}+\frac{5}{18}\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & 1 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{Bmatrix}\right. \\ &\quad\left.+\frac{9}{18}\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & 1 \\ 1/2 & 1/2 & 1 \end{Bmatrix}\right\} \\ &= 18\zeta_{2p}\left\{\frac{4}{18}\left(\frac{-1}{3}\right)\frac{1}{2}+\frac{5}{18}\frac{1}{6}\frac{1}{2}+\frac{9}{18}\frac{1}{6}\frac{1}{6}\right\}=0 \end{aligned}$$

$$H_{33}^{so}=0$$

因为致使$H_{11}^{so}=0$的原因在H_{33}^{so}中同样存在。

$$\begin{aligned} H_{44}^{so} &= 9\zeta_{2p}(-1)^{2+2+1+3/2+3/2}\begin{Bmatrix} 2 & 1/2 & 3/2 \\ 1/2 & 2 & 1 \end{Bmatrix}[2,2,1/2,1/2]^{1/2} \\ &\quad\times\left\{\frac{1}{2}\left(\frac{-1}{2\sqrt{5}}\right)\frac{1}{6}+\frac{1}{2}\frac{1}{6\sqrt{5}}\frac{1}{2}\right\}=0 \end{aligned}$$

$$H_{55}^{so}=0$$

因为致使$H_{44}^{so}=0$的原因在H_{55}^{so}中同样存在。

$$H_{23}^{so}=9\zeta_{2p}(-1)^{1+0+3+3/2+3/2}\begin{Bmatrix}0 & 3/2 & 3/2\\ 1/2 & 1 & 1\end{Bmatrix}[0,1,3/2,1/2]^{1/2}$$

$$\times\left\{1\cdot\frac{-3}{\sqrt{18}}\cdot\begin{Bmatrix}1 & 1 & 1\\ 0 & 1 & 1\end{Bmatrix}\cdot\begin{Bmatrix}1/2 & 1/2 & 1\\ 3/2 & 1/2 & 1\end{Bmatrix}\right\}$$

$$=9\zeta_{2p}(-1)\left(\frac{-1}{2\sqrt{3}}\right)(2\sqrt{6})\left\{\frac{-3}{\sqrt{18}}\cdot\left(\frac{-1}{3}\right)\cdot\left(\frac{-1}{3}\right)\right\}$$

$$=-\zeta_{2p}$$

所以,

$$H_{32}^{so}=H_{23}^{so}=-\zeta_{2p}$$

$$H_{34}^{so}=H_{43}^{so}=9\zeta_{2p}(-1)^{2+1+1+3/2+3/2}\begin{Bmatrix}1 & 1/2 & 3/2\\ 1/2 & 2 & 1\end{Bmatrix}[1,2,1/2,1/2]^{1/2}$$

$$\times\left\{\frac{1}{2}\begin{Bmatrix}1 & 1 & 1\\ 1 & 2 & 1\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}1/2 & 1/2 & 1\\ 1/2 & 1/2 & 1\end{Bmatrix}+\left(\frac{-\sqrt{5}}{6}\right)\begin{Bmatrix}1 & 1 & 1\\ 1 & 2 & 2\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}1/2 & 1/2 & 1\\ 1/2 & 1/2 & 0\end{Bmatrix}\right\}$$

$$=9\zeta_{2p}(-1)\left(\frac{1}{2\sqrt{3}}\right)(2\sqrt{15})\left\{\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{6}\cdot\frac{1}{6}+\left(\frac{-\sqrt{5}}{6}\right)\left(\frac{-1}{2\sqrt{5}}\right)\frac{1}{2}\right\}$$

$$=-\frac{\sqrt{5}}{2}\zeta_{2p}$$

总结起来,其实在本例中只需真正计算两个非对角元:

$$H_{23}^{so}=H_{32}^{so}=-\zeta_{2p}\approx-0.005 \tag{3.209}$$

$$H_{34}^{so}=H_{43}^{so}=-\frac{\sqrt{5}}{2}\zeta_{2p}\approx-0.0056 \tag{3.210}$$

这里,使用了 ζ_{2p} 的一个判估值。在 Cowan[47] 的书中,曾给出过 Ar I $3p^5 3d$ 组态下的 $\zeta_{3p}\approx10^3\,cm^{-1}\approx0.5\times10^{-2}$ a. u.;考虑到 $\zeta_{nl}\propto\frac{Z_{eff}^4}{n^3}$,我们估计,他那里的 ζ_{3p} 值将是本例中的 ζ_{2p} 值的上限(我们可能高估了这里的 ζ_{2p} 值约一个数量级)。尽量取大一些(不然,下面对角化 (H_{ij}) 的手续也就演示不了了),于是取 $\zeta_{2p}=0.5\times10^{-2}$。

3. 对角化 (H_{ij}),从而(在单组态近似下)求得原子的能量和能态

将式(3.184)、式(3.200)、式(3.202)、式(3.204)、式(3.209)、式(3.210)的数据代入式(3.183)中,可得

$$(H_{ij})=\begin{pmatrix}E_{av}+\Delta H_{11}^{C} & 0 & 0 & 0 & 0\\ 0 & E_{av}+\Delta H_{22}^{C} & H_{23}^{so} & 0 & 0\\ 0 & H_{32}^{so} & E_{av}+\Delta H_{33}^{C} & H_{34}^{so} & 0\\ 0 & 0 & H_{43}^{so} & E_{av}+\Delta H_{44}^{C} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_{av}+\Delta H_{55}^{C}\end{pmatrix}$$

$$
=\begin{pmatrix} -54.222 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -54.395 & -0.005 & 0 & 0 \\ 0 & -0.005 & -54.222 & -0.0056 & 0 \\ 0 & 0 & -0.0056 & -54.291 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -54.291 \end{pmatrix}
$$

下面，将子矩阵对角化：

$$
\begin{Bmatrix} -54.395-E_j & -0.005 & 0 \\ -0.005 & -54.222-E_j & -0.0056 \\ 0 & -0.0056 & -54.291-E_j \end{Bmatrix}\begin{pmatrix} c_j(^4S_{3/2}) \\ c_j(^2P_{3/2}) \\ c_j(^2D_{3/2}) \end{pmatrix}=0, \quad j=1,2,3 \tag{3.211}
$$

令行列式

$$
\begin{vmatrix} -54.395-E_j & -0.005 & 0 \\ -0.005 & -54.222-E_j & -0.0056 \\ 0 & -0.0056 & -54.291-E_j \end{vmatrix}=0
$$

可得原子能量的 3 个本征值；再将这 3 个本征值分别代入方程(3.211)，即可得到它们各自对应的本征函数(原子的能态)：

$$
E_1=-54.39514, \quad E_2=-54.29145, \quad E_3=-54.22141
$$

$$
\begin{pmatrix} c(^4S_{3/2}) \\ c(^2P_{3/2}) \\ c(^2D_{3/2}) \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 0.9995806 \\ 0.0289158 \\ 0.0015548 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -0.0038675 \\ 0.0800955 \\ 0.9967797 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -0.0286981 \\ 0.9963677 \\ -0.0801737 \end{pmatrix}
$$

从上面的数据中，我们清楚地看到了几乎是纯 LS 耦合条件的典型情况(不要忘了，这还是我们有意地夸大了 ζ_{2p} 值后的结果)：原子的能量本征值几乎与对应的 LS 耦合各项能量值相等；主导的 $c(^{2S+1}L)$ 纯度高达 0.99 以上。于是，人们可以用对应的 LS 耦合各项来代表那个原子能态说话。这种情况，对于 $Z=7, N=7$ 的氮原子而言，是正常的。如果仔细地将输入的各 LS 耦合项能量与可以它们命名的输出的对应本征能量相对比，便可发现：$E_1 < E(^4S_{3/2}), E_2 < E(^2D_{3/2}), E_3 > E(^2P_{3/2})$。这些数据对比具有普遍的意义，完全可以用微扰论的观点定性，进而半定量地予以解释：如果将 $^4S, ^2D, ^2P$ 三个 LS 耦合项的库仑相互作用能看成原子的未受扰(非简并)的零级能量 $\{E_n^{(0)}\}$，对应的基函数为 $\{\psi_n^{(0)}\}$，将旋轨相互作用看成微扰 W，那么此例中的一级微扰能量 $(E_n^{(1)}=0)(H_{ii}^{so}=0)$，一级微扰波函数 $\left\{\psi_n^{(1)}=\sum_{p\neq n}\frac{\langle\psi_p^{(0)}|W|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)}-E_p^{(0)}} \mid \psi_p^{(0)}\rangle\right\}$，能量的二级微扰值 $\left\{E_n^{(2)}=\sum_{p\neq n}\frac{|\langle\psi_p|W|\psi_n\rangle|^2}{E_n^{(0)}-E_p^{(0)}}\right\}$。如此算来，可知

$$E_1-E(^4S_{3/2})=\frac{|H_{32}^{so}|^2}{E(^4S_{3/2})-E(^2P_{3/2})}+\frac{|H_{42}^{so}|^2}{E(^4S_{3/2})-E(^2D_{3/2})}$$

$$=\frac{|-0.005|^2}{-54.395-(-54.222)}+0=-1.4\times10^{-4}$$

$$E_2-E(^2D_{3/2})=\frac{|H_{24}^{so}|^2}{E(^2D_{3/2})-E(^4S_{3/2})}+\frac{|H_{34}^{so}|^2}{E(^2D_{3/2})-E(^2P_{3/2})}$$

$$=0+\frac{|-0.0056|^2}{-54.291-(-54.222)}$$

$$=-4.5\times10^{-4}$$

$$E_3-E(^2P_{3/2})=\frac{|H_{23}^{so}|^2}{E(^2P_{3/2})-E(^4S_{3/2})}+\frac{|H_{43}^{so}|^2}{E(^2P_{3/2})-E(^2D_{3/2})}$$

$$=\frac{|-0.005|^2}{-54.222-(-54.395)}+\frac{|-0.0056|^2}{-54.222-(-54.291)}$$

$$=1.4\times10^{-4}+4.5\times10^{-4}=5.9\times10^{-4}$$

把上面微扰算得的结果与对角化 3×3 子矩阵算得的结果拿来两相对比，发现它们理所当然地(在我们所取的有效数字之内)完全符合。相应地，由于旋轨相互作用的存在，原子的能态(即本征函数)也成了 J 相同的各个 LS 耦合项的线性组合，微扰论同样可以将它们算出来，在此仅举两例看一看：

$$\psi_2^{(1)}=\frac{H_{24}^{so}|^4S_{3/2}\rangle}{E(^2D_{3/2})-E(^4S_{3/2})}+\frac{H_{34}^{so}|^2P_{3/2}\rangle}{E(^2D_{3/2})-E(^2P_{3/2})}$$

$$=0+\frac{H_{34}^{so}|^2P_{3/2}\rangle}{E(^2D_{3/2})-E(^2P_{3/2})}=\frac{-0.0056|^2P_{3/2}\rangle}{-54.291-(-54.222)}=0.081|^2P_{3/2}\rangle$$

于是，归一化后的本征函数 $\psi_2=0.997|^2D_{3/2}\rangle+0.081|^2P_{3/2}\rangle$。与对角化 3×3 子矩阵算得的结果相比可见，微扰论算不出(或者更安全地说，能量的二级微扰论计算不出)如果作为微扰的旋轨相互作用为零时仍然可以依托间接的途径而实现的 LS 耦合项间的“相互作用”，这不能不说是微扰论的一个局限。所谓“间接的途径”，记得我们在第一章 07-10 分节第四款中泛论组态相互作用的强弱时曾经谈到过。如果把那里所论的组态间的相互作用改换成此间所论的 LS 耦合项间的相互作用，那么两者的情形极其相似。这里，事件发生的逻辑就是：尽管由于 $H_{24}^{so}=0$，于是在 $^2D_{3/2}$ 与 $^4S_{3/2}$ 两项之间不可能发生直接的相互作用；但是由于 $H_{23}^{so}\neq0$，$H_{34}^{so}\neq0$，于是在 $^4S_{3/2}$ 与 $^2P_{3/2}$ 两项之间、在 $^2P_{3/2}$ 与 $^2D_{3/2}$ 两项之间均可发生直接的相互作用；于是，$^2P_{3/2}$ 就成了一座桥，由它把 $^4S_{3/2}$ 与 $^2D_{3/2}$ 间接地联系了起来：$^4S_{3/2}$ 与 $^2P_{3/2}$ 两项之间的相互作用改变了名仍为 $^2P_{3/2}$ 实已有所变化了的能量和波函数，这个变化又通过 $^2P_{3/2}$ 与 $^2D_{3/2}$ 两项之间的相互作用传导到 $^2D_{3/2}$ 的能量和波函数。所以，对角化 3×3 子矩阵算得的结果当然是合理的，而计算不出这种效应的微扰论当然就不能不说是它的一个局限。不过，这种间接的效应通常比直接的要小很

多,读者只要仔细观察一下对角化 3×3 子矩阵算得的结果就明了了。这说明微扰论的缺憾并未造成严重的物理后果。下面,再用微扰论算一下本征函数 ψ_3:

$$\begin{aligned}\psi_3^{(1)} &= \frac{H_{23}^{so}|{}^4S_{3/2}\rangle}{E({}^2P_{3/2})-E({}^4S_{3/2})}+\frac{H_{43}^{so}|{}^2D_{3/2}\rangle}{E({}^2P_{3/2})-E({}^2D_{3/2})}\\ &= \frac{-0.005|{}^4S_{3/2}\rangle}{-54.222-(-54.395)}+\frac{-0.0056|{}^2D_{3/2}\rangle}{-54.222-(-54.291)}\\ &= -0.029|{}^4S_{3/2}\rangle-0.081|{}^2D_{3/2}\rangle\end{aligned}$$

于是,归一化后的本征函数 $\psi_3=0.996|{}^2P_{3/2}\rangle-0.029|{}^4S_{3/2}\rangle-0.081|{}^2D_{3/2}\rangle$。这个数据与对角化 3×3 子矩阵算得的数据相比说明,只要不发生微扰矩阵元为零的情况,用微扰论算得的结果还是可以的。尤其是当人们只关心本征能量时(在下面的讨论中,我们就只关心能量),则不管有没有微扰矩阵元为零的事件发生,用微扰论算得的结果都是相当准确的(由于上面谈到的“间接相互作用”对能量修正的贡献甚小)。

我们为什么用了这么多的笔墨在这里大谈尽人皆知的定态微扰论呢?原因只有一个:它更有利于人们看清事件背后的物理。什么物理?就是关于旋轨相互作用的出现(说的更具体点儿,就是那些非零非对角的旋轨矩阵元的出现)对原子能量的影响方向和影响量的问题。这里,又一次遇到了我们一向所说的典型的“物理分析的战术问题”。如果能用简单的微扰论比划比划就能回答这个问题,难道还不是学物理的人们众心向往的快事吗?

观察二级能量修正表达式 $\left\{E_n^{(2)}=\sum\limits_{p\neq n}\frac{|\langle\psi_p\mid W\mid\psi_n\rangle|^2}{E_n^{(0)}-E_p^{(0)}}\right\}$,立即可以发现:当不考虑旋轨相互作用时,孤立原子的能谱构成就是各个 LS 耦合项的能量,所以这些能量值可被看成是原子的零级能量;当考虑旋轨相互作用对能量的一级微扰时(在本例中恰巧均为零),由于它们就是简单的旋轨相互作用的对角元,在此不必讨论;当考虑旋轨相互作用对能量的二级微扰时,我们首先注意到,本来处在最高和最低两端的零级能量在受扰后的变动方向是确定的:原来就是最高者将变得更高,而原来就是最低者将变得更低。这个趋势是一条铁的规律,将适用于一切场合,因为它来自量子力学的一般原理(说句玩笑话,也符合管事更宽的“同性相斥”的哲学原理)。要问本来居中的能量在受扰后如何动作,我们只好综合分别来自二级能量修正表达式中分子和分母的两种信息加以权衡后给出回答:首先,还要坚持我们在物理分析中一贯认定的“战略”原则,即一定要先找出那个影响幅度最大的“头儿”来。先看分子,在本例中,非零旋轨矩阵元的大小是差不多的;于是,决定影响幅度的主导因素便落到了分母上面:我们看到,在本例中,$E({}^2P_{3/2})$离 $E({}^2D_{3/2})$较近且在它的上边,于是${}^2P_{3/2}$对${}^2D_{3/2}$的下压能力一定比${}^4S_{3/2}$对${}^2D_{3/2}$的上推能力大,所以,本来居中的 $E({}^2D_{3/2})$受扰后虽仍居中,但它必将下移。

025-5　*N* 原子激发组态 $1s^2 2s^2 2p^2 3d$ 内各能级的计算

设置这一分节的目的，主要是考虑到上一分节的内容过于局限(还没有运用上原子结构计算普遍原则中的若干重要部分)，因而希望能够在较为简单的前提下尽可能全面地向读者演示：当面临原子结构计算中的具体问题时，如何切入，如何去寻找恰当的手段，如何化解具体问题中那些与原则手段之间尚存的差别，从而打开求解之门，如何判断解的合理性，如何升华和深化对于原子结构物理的认识等。

相对于基组态 $1s^2 2s^2 2p^3$，激发组态 $1s^2 2s^2 2p^2 3d$ 的形成是由于基组态中最外支层的一个 2p 电子跳变到 3d 轨道上的结果。从外表看去，只是一个电子状态的变化而已；实际上，由于它的状态的变化，必然引发所有其他 6 个电子状态的次生改变(改变必定是都有的，只不过各个电子的变幅因与那个跳变电子联系程度的不同而有所不同而已)，中国人把这种电子的量子数没变但是其径向函数的模样却已有了一些(不很大)改变的现象称作“轨道弛豫”。应该说，翻译得虽然“文”了一点儿，但还是很准确的。请读者想一想，为什么在表 3-2 中要分列出 a，b，c 三行呢？原因就是要在所有的径向积分中反映这个“轨道弛豫”效应。所以，我们在此分节中当然就只关注表 3-2 中(b)行的数据了。

组态 $1s^2 2s^2 2p^2 3d$ 的特点，在于它具有两个未满的支层。与我们已经计算过的组态相比，它既简单了又复杂了：说它简单了，是因为每个未满支层的电子占据数都不超过 2，这就将免去我们做 CFP 之劳；又因为在 l^2 支层内判断泡利原理所能容许的 LS 耦合项的根据甚为简单($L+S=\text{even}$)，又将省去我们一个个地去做这种判断之苦。说它复杂了，当然是指它毕竟具有两个开支层，必将引发与此相关的一系列麻烦。本分节的设置，正是要体验一下这个麻烦，也指望着在解决这些麻烦中去碰一碰那些在前一分节中尚未碰到的问题。

在 LS 耦合方案之下，原子基函数的表征过程是：先由内至外依次在各未满支层内取得泡利原理容许的 LS 耦合项，然后再实现各支层间的 LS 耦合，最后再把总 L 和总 S 耦合成总 J。对于本例而言，在 $2p^2$ 支层之内，有 ${}^3P$，${}^1D$，${}^1S$ 三个泡利原理容许的 LS 耦合项，将它们分别与 3d 做 LS 耦合，可得目标组态内的 LS 耦合项如下(为简明计，去掉了各电子的主量子数标识)：$[(\mathrm{p}^{2\,3}P)\mathrm{d}]\,{}^{2}_{4}P$，${}^{2}_{4}D$，${}^{2}_{4}F$；$[(\mathrm{p}^{2\,1}D)\mathrm{d}]\,{}^2S$，${}^2P$，${}^2D$，${}^2F$，${}^2G$；$[(\mathrm{p}^{2\,1}\mathrm{S})\mathrm{d}]\,{}^2D$。

为了生成能够分块对角化的哈密顿矩阵，必须分析上列 LS 耦合项的 J 谱：

$${}^2S_{1/2},\ {}^2P_{1/2,3/2},\ {}^2D_{3/2,5/2},\ {}^2F_{5/2,7/2},\ {}^2G_{7/2,9/2},\ {}^4P_{1/2,3/2,5/2},\ {}^4D_{1/2,3/2,5/2,7/2},\ {}^4F_{3/2,5/2,7/2,9/2}$$

于是，在 $J=1/2$ 旗下，我们有

$$[(\mathrm{p}^{2\,1}D)\mathrm{d}]\,{}^2S_{1/2},\ [(\mathrm{p}^{2\,1}D)\mathrm{d}]\,{}^2P_{1/2};\ [(\mathrm{p}^{2\,3}P)\mathrm{d}]\,{}^{2}_{4}P_{1/2},\ [(\mathrm{p}^{2\,3}P)\mathrm{d}]\,{}^4D_{1/2}$$

在 $J=3/2$ 旗下，我们有

$$[(\mathrm{p}^{2\,3}P)\mathrm{d}]^{2}_{4}P_{3/2},[(\mathrm{p}^{2\,3}P)\mathrm{d}]^{2}_{4}D_{3/2},[(\mathrm{p}^{2\,3}P)\mathrm{d}]^{4}F_{3/2};[(\mathrm{p}^{2\,1}D)\mathrm{d}]^{2}P_{3/2},$$
$$[(\mathrm{p}^{2\,1}D)\mathrm{d}]^{2}D_{3/2};[(\mathrm{p}^{2\,1}S)\mathrm{d}]^{2}D_{3/2}$$

在 $J=5/2$ 旗下，我们有

$$[(\mathrm{p}^{2\,3}P)\mathrm{d}]^{4}P_{5/2},[(\mathrm{p}^{2\,3}P)\mathrm{d}]^{2}_{4}D_{5/2},[(\mathrm{p}^{2\,3}P)\mathrm{d}]^{2}_{4}F_{5/2};[(\mathrm{p}^{2\,1}D)\mathrm{d}]^{2}D_{5/2},$$
$$[(\mathrm{p}^{2\,1}D)\mathrm{d}]^{2}F_{5/2};[(\mathrm{p}^{2\,1}S)\mathrm{d}]^{2}D_{5/2}$$

在 $J=7/2$ 旗下，我们有

$$[(\mathrm{p}^{2\,3}P)\mathrm{d}]^{4}D_{7/2},[(\mathrm{p}^{2\,3}P)\mathrm{d}]^{2}_{4}F_{7/2};[(\mathrm{p}^{2\,1}D)\mathrm{d}]^{2}F_{7/2},[(\mathrm{p}^{2\,1}D)\mathrm{d}]^{2}G_{7/2}$$

在 $J=9/2$ 旗下，我们有

$$[(\mathrm{p}^{2\,3}P)\mathrm{d}]^{4}F_{9/2};[(\mathrm{p}^{2\,1}D)\mathrm{d}]^{2}G_{9/2}$$

总结起来，在 $J=1/2$ 旗下，是一个 5×5 的子矩阵；在 $J=3/2$ 旗下，是一个 8×8 的子矩阵；在 $J=5/2$ 旗下，也是一个 8×8 的子矩阵；在 $J=7/2$ 旗下，又是一个 5×5 的子矩阵；在 $J=9/2$ 旗下，是一个 2×2 的子矩阵；

我们看到，在本例中，基函数的一般表示为 $[(\mathrm{p}^{2\,2S_1+1}L_1)\mathrm{d}]^{2S+1}L_J$；若注意到 p^2 和 d 对于所有项都是共同的而予以默认，则可进一步简记成 $({}^{2S_1+1}L_1)^{2S+1}L_J$ 或（再加上 M 标识）$|L_1S_1LSJM\rangle$。

为了使哈密顿矩阵的下角标数不至过大，我们在一个确定的 J 旗下重新为矩阵元命名。于是，在 $J=1/2$ 旗下，下角标 1 代表 $({}^1D)^2S_{1/2}$，2 代表 $({}^3P)^2P_{1/2}$，3 代表 $({}^1D)^2P_{1/2}$，4 代表 $({}^3P)^4P_{1/2}$，5 代表 $({}^3P)^4D_{1/2}$。在 $J=3/2$ 旗下，1 代表 $({}^3P)^2P_{3/2}$，2 代表 $({}^1D)^2P_{3/2}$，3 代表 $({}^3P)^4P_{3/2}$，4 代表 $({}^3P)^2D_{3/2}$，5 代表 $({}^1D)^2D_{3/2}$，6 代表 $({}^1S)^2D_{3/2}$，7 代表 $({}^3P)^4D_{3/2}$，8 代表 $({}^3P)^4F_{3/2}$。在 $J=5/2$ 旗下，1 代表 $({}^3P)^4P_{5/2}$，2 代表 $({}^3P)^2D_{5/2}$，3 代表 $({}^1D)^2D_{5/2}$，4 代表 $({}^1S)^2D_{5/2}$，5 代表 $({}^3P)^4D_{5/2}$，6 代表 $({}^3P)^2F_{5/2}$，7 代表 $({}^1D)^2F_{5/2}$，8 代表 $({}^3P)^4F_{5/2}$。在 $J=7/2$ 旗下，1 代表 $({}^3P)^4D_{7/2}$，2 代表 $({}^3P)^2F_{7/2}$，3 代表 $({}^1D)^2F_{7/2}$，4 代表 $({}^3P)^4F_{7/2}$，5 代表 $({}^1D)^2G_{7/2}$。在 $J=9/2$ 旗下，1 代表 $({}^3P)^4F_{9/2}$，2 代表 $({}^1D)^2G_{9/2}$。

至此，我们完成了哈密顿矩阵的认知工作。提请读者密切注意，在本分节中，在各 J 旗下的子矩阵中，库仑相互作用的非对角元已经往往不一定为零了。比如，在 $J=1/2$ 旗下，在进行更深入具体的分析之前，我就不知道 $H^C_{23}=\langle({}^3P)^2P_{1/2}|H^C|({}^1D)^2P_{1/2}\rangle$ 是否为零，因为左右矢的 L,S,J 全同，只是它们的母态 ${}^3P$ 与 ${}^1D$ 不同而已（读者可在下面的分析计算中密切注视它到底是否为零）。于是，眼下看来，在新的情况下，库仑相互作用的对角元与非零非对角元之间的差别仅在于：前者含有 E_{av} 的成分，而后者没有。这种情况，与前一分节很不相同（在那里，目标组态中仅有一个未满支层）。下面的计算仍从 E_{av} 开始。

由方程(1.85)：

$$E_{\text{av}} = \sum_{m=1}^{q} w_m \left\{ \left[(E_k^m + E_n^m) + \frac{w_m - 1}{2} E^{mm} \right] + \frac{1}{2} \sum_{l \neq m}^{q} w_l E^{ml} \right\}$$

再查表 3-2 中 b 行数据可知：

$$E_k = \sum_{m=1}^{q} w_m E_k^m = 2 \cdot (22.014) + 2 \cdot (2.687) + 2 \cdot (2.277) + 0.058 = 54.014$$

$$E_n = \sum_{m=1}^{q} w_m E_n^m$$

$$= 2 \cdot (-46.435) + 2 \cdot (-8.165) + 2 \cdot (-7.415) - 0.797 = -124.827$$

$$\sum_{m=1}^{q} \frac{w_m (w_m - 1)}{2} E^{mm} = E^{1s1s} + E^{2s2s} + E^{2p2p} = 4.111 + 0.726 + 0.709 = 5.546$$

其中

$$E^{1s1s} = F^0(1s1s) = 4.111$$

$$E^{2s2s} = F^0(2s2s) = 0.726$$

$$E^{2p2p} = F^0(2p2p) - \frac{3}{5} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 F^2(2p2p)$$

$$= 0.736 - \frac{3}{5} \cdot \frac{2}{15} \cdot 0.337 = 0.709$$

$$\sum_{m=1}^{q} \sum_{l \neq m}^{q} \frac{w_m w_l}{2} E^{ml} = 4E^{1s2s} + 4E^{1s2p} + 2E^{1s3d} + 4E^{2s2p} + 2E^{2s3d} + 2E^{2p3d}$$

$$= 4 \cdot (0.990) + 4 \cdot (1.027) + 2 \cdot (0.114) + 4 \cdot (0.654) + 2 \cdot (0.114) + 2 \cdot (0.114)$$

$$= 11.368$$

其中

$$E^{1s2s} = F^0(1s2s) - \frac{1}{2} G^0(1s2s) = 1.031 - \frac{1}{2} \cdot (0.083) = 0.990$$

$$E^{1s2p} = F^0(1s2p) - \frac{1}{6} G^1(1s2p) = 1.046 - \frac{1}{6} \cdot 0.113 = 1.027$$

$$E^{1s3d} = F^0(1s3d) - \frac{1}{10} G^2(1s3d) = 0.114 - \frac{1}{10} \cdot 0.000 = 0.114$$

$$E^{2s2p} = F^0(2s2p) - \frac{1}{6} \cdot G^1(2s2p) = 0.728 - \frac{1}{6} \cdot (0.444) = 0.654$$

$$E^{2s3d} = F^0(2s3d) - \frac{1}{10} G^2(2s3d) = 0.114 - \frac{1}{10} \cdot 0.0005 = 0.114$$

$$E^{2p3d} = F^0(2p3d) - \frac{1}{15} G^1(2p3d) - \frac{3}{70} G^3(2p3d)$$

$$= 0.114 - \frac{1}{15} \cdot 0.001 - \frac{3}{70} \cdot 0.0005 = 0.114$$

所以，

$$E_{\mathrm{av}}=E_k+E_n+\sum_{m=1}^{q}\frac{w_m(w_m-1)}{2}E^{mm}+\sum_{m=1}^{q}\sum_{l\neq m}^{q}\frac{w_m w_l}{2}E^{ml}$$
$$=54.014-124.827+5.546+11.368=-53.899 \tag{3.212}$$

我们发现，

$$E_{\mathrm{av}}(2\mathrm{p}^2 3\mathrm{d})-E_{\mathrm{av}}(2\mathrm{p}^3)=-53.899-(-54.291)=0.392$$
$$\approx 0.392\times 27.2\mathrm{eV}\approx 10.66\mathrm{eV}$$

这个数据表明，氮原子这两个组态平均的跃迁能约为氢原子可比跃迁的跃迁能的 5.7 倍（氢原子 $n=3$ 和 $n=2$ 两能级的能差为 $\frac{1}{2}\left[\frac{-1}{3^2}-\left(\frac{-1}{2^2}\right)\right]=0.0694\approx$ 1.89eV）。这种现象出现的原因完全可以定性地找到。先来分析本目标组态中的 3d 电子：$n=3,l=2$ 的基本游离在原子核实之外（请读者想一想，为什么上面算出的 $E^{1s3d}=E^{2s3d}=E^{2p3d}=F^0(nl,3d)$ 呢?），所以通常说这类电子的行为是类氢的；再来分析 $2p^3$ 组态中的 2p 电子：在 $2p^3$ 支层中共有行为相同的 3 个 2p 电子，同科电子间的相互屏蔽是很不充分的（姑且不论与它虽非同科却也同层的两个 2s 电子对它的屏蔽也不很充分），所以每个 2p 电子实际能够“看”到的有效核电荷数 Z_{eff} (2p)将明显大于 1，这就是在初等原子物理学中早就谈过的“轨道贯穿”效应。如此看去，我们就可以利用类氢关系式把 $Z_{\mathrm{eff}}(2\mathrm{p})$ 估计出来：

$$\frac{1}{2}\left[\frac{-1}{3^2}-\left(\frac{-Z_{\mathrm{eff}}^2(2\mathrm{p})}{2^2}\right)\right]=0.392$$

于是，$Z_{\mathrm{eff}}(2\mathrm{p})\approx 1.89$。

用如此简单的推理，得到如此重要的信息（我相信，这个值不会很离谱），不能不说是原子结构论理的一个成绩。于是，在本分节中，我们取 $\zeta_{2p}=0.76\times 10^{-2}$。在前一分节中，为了演示的目的，虽然我们知道很可能把 ζ_{2p} 值取大了，但还是取了 $\zeta_{2p}=0.5\times 10^{-2}$；既然如此，在本分节的目标组态中，由于 3d 几乎完全屏蔽不了 2p（当然，量子力学告诉我们，这个屏蔽也不会是“机器零”），所以，可以设想，在此激发组态下，$Z_{\mathrm{eff}}(2\mathrm{p})\approx 2.1$，并由此估计出 $\zeta_{2p}=0.76\times 10^{-2}$。与此同时，我们取 $\zeta_{3d}=0$。请读者记住，对于轻原子而言，实际只需考虑 p 电子的旋轨相互作用。为什么呢？因为在 s 电子($l=0$)那里没有什么旋轨相互作用；d 电子($l=2$)又因为它的径向函数受到迅速增大的“离心势”$l(l+1)/2r^2$（见 HF 方程(1.92)，其实，它来自动能算符 $-\frac{1}{2}\nabla^2$）的作用而远离原子核，而旋轨相互作用却是一个很典型的近核效应，所以逼得只有 $\zeta_{3d}\to 0$ 一条路了。由 np 到 nd，ζ_{nl} 衰减得很快吗？是的，非常快！有兴趣的读者，可以在文献[47]中看到，在 Ar I $3p^5 3d$ 组态下实算的 ζ_{3p} 约为 ζ_{3d} 的 10^3 倍。我们现在面临的问题是，已知 $\zeta_{2p}=0.76\times 10^{-2}$，要判断 $\zeta_{3d}\approx ?$；此

间，主量子数又相差了1；所以，可以估计出：$\zeta_{3d}/\zeta_{2p} \approx (2/3)^3 \times 10^{-3} \approx 3 \times 10^{-4}$。于是可知，$\zeta_{3d} \approx (0.76 \times 10^{-2}) \cdot (3 \times 10^{-4}) \approx 2.3 \times 10^{-6}$（在我们的计算准度(accuracy，由理论的物理容量所决定)和精度(precision，计算中所取的有效数字位数)内）是可以安全地不予考虑的。请读者注意，当准度不够时，一味追求精度的做法是毫无意义的。

我们在取得了$\zeta_{2p} = 0.76 \times 10^{-2}$和$\zeta_{3d} = 0$两数据之后，便为将来计算哈密顿矩阵中的旋轨相互作用矩阵元打下了基础。

下面，我们还是在LS耦合基下计算哈密顿矩阵元。

先计算可能非零的两电子间的库仑相互作用矩阵元H^C_{ij}。

考虑到库仑相互作用矩阵元H^C_{ij}与J无关(只需左右矢中的J相等，而无需管它等于多少)，于是我们先不必直接进入由不同的J所决定的子矩阵中做计算，而可以超越J去算库仑相互作用矩阵元H^C_{ij}。

我们的计算目标是：

$$\langle L_1S_1LSJM|H^C|L_1'S_1'L'S'J'M'\rangle$$

$$=\delta_{MM'}\delta_{JJ'}\delta_{LL'}\delta_{SS'}(-1)^{J-M}\begin{pmatrix} J & 0 & J' \\ -M & 0 & M' \end{pmatrix}\langle L_1S_1LSJ\,\|H^C\|\,L_1'S_1'L'S'J'\rangle$$

$$=\delta_{MM'}\delta_{JJ'}\delta_{LL'}\delta_{SS'}[J]^{-1/2}\langle L_1S_1LSJ\,\|H^C\|\,L_1'S_1'L'S'J'\rangle$$

(注意，若将$2p^2$中两电子坐标分别记为$\vec{r}_1$，$\vec{r}_2$，将3d电子坐标记为$\vec{r}_3$，则

$$H^C = r_{12}^{-1} + r_{23}^{-1} = \sum_k \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} C^{(k)}_{(1)} \cdot C^{(k)}_{(2)} + \sum_k \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} C^{(k)}_{(2)} \cdot C^{(k)}_{(3)}$$

见方程(3.44)及其前后的解释)

$$=\delta_{MM'}\delta_{JJ'}\delta_{LL'}\delta_{SS'}\{[J]^{-1/2}\langle L_1S_1LSJ\,\|r_{12}^{-1}\|\,L_1'S_1'L'S'J'\rangle + 2\langle L_1S_1LSJM\,|r_{23}^{-1}|\, L_1'S_1''L'S'J'M'\rangle - 2\langle L_1S_1LSJM|r_{23}^{-1}|(L_1'S_1'L'S'J'M')^{(ex)}\rangle\} \tag{3.213}$$

在式(3.213)中，$2p^2$支层内的库仑积分

$$[J]^{-1/2}\left\langle L_1S_1LSJ\,\left\|\sum_k \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} C^{(k)}_{(1)} \cdot C^{(k)}_{(2)}\right\|\,L'_1S'_1LSJ\right\rangle$$

(用式(3.131)可先对$L, S \Rightarrow J$解耦)

$$= (-1)^{L+S+J+0}[J]^{1/2}\begin{Bmatrix} L & S & J \\ J & 0 & L \end{Bmatrix}\left\langle L\,\left\|\sum_k \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} C^{(k)}_{(1)} \cdot C^{(k)}_{(2)}\right\|\,L\right\rangle$$

(因为$\begin{Bmatrix} L & S & J \\ J & 0 & L \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J & L & 0 \end{Bmatrix} = (-1)^{L+S+J}[L, J]^{-1/2}$，见文献[28]中的式(5.29)；并注意到$L$为整数，$(S+J)$亦为整数)

$$= [L]^{-1/2}\left\langle L\left\|\sum_k \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}C_{(1)}^{(k)}\cdot C_{(2)}^{(k)}\right\|L\right\rangle$$

$$= [L]^{-1/2}\left\langle (2\mathrm{p}^{2\ 2S_1+1}L_1,3\mathrm{d}^2D)LS\left\|\sum_k \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}C_{(1)}^{(k)}\cdot C_{(2)}^{(k)}\right\|(2\mathrm{p}^{2\ 2S_1'+1}L'_1,3\mathrm{d}^2D)LS\right\rangle$$

（由于算符与自旋无关，再由式(3.131)）

$$= [L]^{-1/2}\delta_{L_1L_1'}\delta_{S_1S_1'}(-1)^{L_1+2+L+0}[L]\begin{Bmatrix} L_1 & 2 & L\\ L & 0 & L'_1\end{Bmatrix}\left\langle L_1\left\|\sum_k \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}C_{(1)}^{(k)}\cdot C_{(2)}^{(k)}\right\|L'_1\right\rangle$$

$$= [L]^{-1/2}\delta_{L_1L_1'}\delta_{S_1S_1'}(-1)^{L_1+L}[L](-1)^{L_1+2+L}[L_1,L]^{-1/2}\left\langle L_1\left\|\sum_k \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}C_{(1)}^{(k)}\cdot C_{(2)}^{(k)}\right\|L'_1\right\rangle$$

$$= \delta_{L_1L_1'}\delta_{S_1S_1'}[L_1]^{-1/2}\left\langle L_1\left\|\sum_k \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}C_{(1)}^{(k)}\cdot C_{(2)}^{(k)}\right\|L'_1\right\rangle$$

（由式(3.195)）

$$= \delta_{L_1L_1'}\delta_{S_1S_1'}[L_1]^{-1/2}(-1)^{L_1}[L_1]^{1/2}\sum_k F^k(2\mathrm{p}2\mathrm{p})\begin{Bmatrix} l & l & L_1\\ l & l & k\end{Bmatrix}[l]^2\begin{pmatrix} l & k & l\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2$$

（在本例中，$l=1$）

$$= 9\delta_{L_1L_1'}\delta_{S_1S_1'}(-1)^{L_1}\sum_k F^k(2\mathrm{p}2\mathrm{p})\begin{Bmatrix} 1 & 1 & L_1\\ 1 & 1 & k\end{Bmatrix}\begin{pmatrix} 1 & k & 1\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2 \tag{3.214}$$

首先注意到，这个结果与没有 3d 电子（只有 $2\mathrm{p}^2$ 支层）时是一样的；其次注意到，$\delta_{L_1L_1'}\delta_{S_1S_1'}$ 的存在说明，若要该矩阵元非零，不但要求它关于量子数 LSJ 是对角的，而且进一步要求它关于 L_1S_1（母态量子数）也是对角的。于是，此类矩阵元只能存在于哈密顿矩阵的对角元中。

下面，计算式(3.213)中排位第二的 2p 电子与 3d 电子间的库仑直接相互作用矩阵元

$$2\langle L_1S_1LSJM|r_{23}^{-1}|L_1'S_1'LSJM\rangle$$

（注意到，r_{23}^{-1} 与自旋无关，且其矩阵元关于 L 是对角的，并与 M_L 无关。由式(3.175)）

$$= 2\delta_{S_1S_1'}\left\langle (\mathrm{p}^2L_1,d)LM_L\left|\sum_k \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}C_{(2)}^{(k)}\cdot C_{(3)}^{(k)}\right|(\mathrm{p}^2L'_1,d)LM_L\right\rangle$$

（由式(3.139)）

$$= 2\delta_{S_1S_1'}(-1)^{L_1'+2+L}\sum_k F^k(2\mathrm{p}3\mathrm{d})\begin{Bmatrix} L_1 & 2 & L\\ 2 & L'_1 & k\end{Bmatrix}\left\langle \mathrm{p}^2L_1\left\|C_{(2)}^{(k)}\right\|\mathrm{p}^2L'_1\right\rangle$$

$$\times\left\langle \mathrm{d}\left\|C_{(3)}^{(k)}\right\|\mathrm{d}\right\rangle$$

（由式(3.132)）

$$= 2\delta_{S_1S_1'}(-1)^{L_1'+2+L}\sum_k F^k(2\mathrm{p}3\mathrm{d})\begin{Bmatrix} L_1 & 2 & L\\ 2 & L'_1 & k\end{Bmatrix}\left\langle \mathrm{d}\left\|C_{(3)}^{(k)}\right\|\mathrm{d}\right\rangle$$

$$\times(-1)^{1+1+L_1+k}[L_1,L'_1]^{1/2}\begin{Bmatrix}1 & 1 & L_1\\ k & L'_1 & 1\end{Bmatrix}\left\langle \mathrm{p}\left\|C^{(k)}_{(2)}\right\|\mathrm{p}\right\rangle$$

（由式(3.117)）

$$=30\delta_{S_1S'_1}(-1)^{L_1+L'_1+L+1}[L_1,L'_1]^{1/2}\sum_k F^k(2\mathrm{p}3\mathrm{d})(-1)^k$$

$$\times\begin{Bmatrix}L_1 & 2 & L\\ 2 & L'_1 & k\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}1 & 1 & L_1\\ k & L'_1 & 1\end{Bmatrix}\times\begin{pmatrix}1 & k & 1\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}2 & k & 2\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\tag{3.215}$$

这个矩阵元既可能出现在哈密顿矩阵的对角元(除了已经有 $J=J'$,$L=L'$,$S=S'$ 之外，当 $L_1=L'_1$ 和 $S_1=S'_1$ 时)中，也可能出现在非对角元(除了已经有 $J=J'$,$L=L'$,$S=S'$ 之外，当 $L_1\neq L'_1$ 和 $S_1=S'_1$ 时)中。在本例中，这类非对角矩阵元非零的机会并不多。审看我们已经列出的(H_{ij})，发现：在 $J=1/2$ 旗下，没有；在 $J=3/2$ 旗下，只存在于 $5(^1D)^2D_{3/2}$ 和 $6(^1S)^2D_{3/2}$ 之间；在 $J=5/2$ 旗下，只存在于 $3(^1D)^2D_{5/2}$ 和 $4(^1S)^2D_{5/2}$ 之间；在 $J=7/2$ 旗下，没有；在 $J=9/2$ 旗下，没有。

最后，计算式(3.213)中排位第三的 2p 电子与 3d 电子间的库仑交换相互作用矩阵元 $-2\langle L_1S_1LSJM|r_{23}^{-1}|(L'_1S'_1LSJM)^{(\mathrm{ex})}\rangle$。为了能够准确计算这个矩阵元，我们还是稳妥一点儿，再仔细辨认一下矩阵元中的左右矢(仍沿用 $\vec{r}_i$ 表示电子 i 的 4 个坐标$(r,\theta,\phi;s_z)_i$；又因为不至于引起误会，略去了电子的主量子数标识)：

$$\langle L_1S_1LSJM|=\langle\{[(\mathrm{p}(\vec{r}_1)\mathrm{p}(\vec{r}_2))^{2S_1+1}L_1],\mathrm{d}(\vec{r}_3)\}^{2S+1}LJM|$$

用语言表述，就是：序号为 1 和 2 的两个 p 电子耦合起来生成$^{2S_1+1}L_1$，该项再与序号为 3 的一个 d 电子耦合起来生成^{2S+1}L，最后将 L 与 S 耦合起来生成 $J(M)$。

$$|(L'_1S'_1LSJM)^{(\mathrm{ex})}\rangle=|\{[(\mathrm{p}(\vec{r}_1)\mathrm{p}(\vec{r}_3))^{2S'_1+1}L'_1],\mathrm{d}(\vec{r}_2)\}^{2S+1}LJM\rangle$$

用语言表述，就是：序号为 1 和 3 的两个 p 电子耦合起来生成$^{2S'_1+1}L'_1$，该项再与序号为 2 的一个 d 电子耦合起来生成^{2S+1}L，最后将 L 与 S 耦合起来生成 $J(M)$。

我们当前的任务就是要计算算符为 r_{23}^{-1}、左右矢分别为上述两基函数的矩阵元，即库仑交换相互作用矩阵元。如上所述，两电子的坐标交换当然是所有 4 个坐标一起交换；特别是，其中包括了自旋取向坐标 s_z 的交换。事实上，这是我们不能像计算前两个矩阵元那样，开始就宣布计算与全部自旋量子数无关的根本原因，也是在等效交换算符(3.173)中出现双张量算符 $V^{(r1)}$ 的根本原因(总结起来，在原子结构领域，双张量算符就是用于库仑交换和旋轨相互作用矩阵元的计算的)。

计算该矩阵元，途径当然不只一条，我们在这里选用等效交换算符(3.173)方法，可能麻烦了一些；但考虑到将来读者可能面对更复杂的情况时，为了演示一下，我们还是决定用它来试试看。

$$-2\langle L_1S_1LSJM \mid r_{23}^{-1} \mid (L'_1S'_1LSJM)^{(\mathrm{ex})}\rangle = \sum_k g'_k(\mathrm{pd})G^k(\mathrm{pd})$$

其中，

$$g'_k(\mathrm{pd}) = -\frac{1}{2}\langle \mathrm{p}\| C^{(k)}\| \mathrm{d}\rangle^2 \times \left\langle L_1S_1LSJM \left| \sum_{r=0}^{2}(-1)^r[r]\begin{Bmatrix}1 & 1 & r\\ 2 & 2 & k\end{Bmatrix}\right.\right.$$

$$\left.\left.\times[U_{(\mathrm{p})}^{(r)}\cdot U_{(\mathrm{d})}^{(r)}+4V_{(\mathrm{p})}^{(r1)}\cdot V_{(\mathrm{d})}^{(r1)}]\right| L'_1S'_1LSJM\right\rangle$$

$$=-\frac{1}{2}\langle \mathrm{p}\| C^{(k)}\| \mathrm{d}\rangle^2\sum_{r=0}^{2}(-1)^r[r]\begin{Bmatrix}1 & 1 & r\\ 2 & 2 & k\end{Bmatrix}\langle L_1S_1LSJM \mid U_{(\mathrm{p})}^{(r)}\cdot U_{(\mathrm{d})}^{(r)} \mid$$

$$\times L'_1S'_1LSJM\rangle-\frac{1}{2}\langle \mathrm{p}\| C^{(k)}\| \mathrm{d}\rangle^2\sum_{r=0}^{2}(-1)^r[r]\begin{Bmatrix}1 & 1 & r\\ 2 & 2 & k\end{Bmatrix}$$

$$\times\langle L_1S_1LSJM \mid 4V_{(\mathrm{p})}^{(r1)}\cdot V_{(\mathrm{d})}^{(r1)} \mid L'_1S'_1LSJM\rangle$$

$$=-\frac{1}{2}\langle \mathrm{p}\| C^{(k)}\| \mathrm{d}\rangle^2\sum_{r=0}^{2}(-1)^r[r]\begin{Bmatrix}1 & 1 & r\\ 2 & 2 & k\end{Bmatrix}[I_{\mathrm{pd}}^{(r)}+4I_{\mathrm{pd}}^{(r1)}] \tag{3.216}$$

再次提醒读者，由于使用的是等效交换算符方法，在式(3.216)的两积分 $I_{\mathrm{pd}}^{(r)}$ 和 $I_{\mathrm{pd}}^{(r1)}$ 中的左右矢均为未做电子坐标交换的标准排列的原子基函数。

其中，注意到，$U_{(\mathrm{p})}^{(r)}\cdot U_{(\mathrm{d})}^{(r)}$ 与自旋无关，且其矩阵元关于 L 是对角的，并与 M_L 无关。由式(3.175)：

$$I_{\mathrm{pd}}^{(r)}=\langle L_1S_1LSJM|U_{(\mathrm{p})}^{(r)}\cdot U_{(\mathrm{d})}^{(r)}|L'_1S'_1LSJM\rangle$$

$$=\delta_{S_1S'_1}\langle(\mathrm{p}^2L_1,\mathrm{d})LM_L|U_{(\mathrm{p})}^{(r)}\cdot U_{(\mathrm{d})}^{(r)}|(\mathrm{p}^2L'_1,\mathrm{d})LM_L\rangle$$

(由式(3.139))

$$=\delta_{S_1S'_1}(-1)^{L'_1+2+L}\begin{Bmatrix}L_1 & 2 & L\\ 2 & L'_1 & r\end{Bmatrix}\langle L_1\|U_{(\mathrm{p})}^{(r)}\|L'_1\rangle\langle \mathrm{d}\|U_{(\mathrm{d})}^{(r)}\|\mathrm{d}\rangle$$

(由式(3.140))

$$=\delta_{S_1S'_1}(-1)^{L'_1+2+L}\begin{Bmatrix}L_1 & 2 & L\\ 2 & L'_1 & r\end{Bmatrix}\langle \mathrm{p}^2L_1\|U_{(\mathrm{p})}^{(r)}\|\mathrm{p}^2L'_1\rangle \tag{3.217}$$

其中，由式(3.145)

$$\langle \mathrm{p}^2L_1\|U_{(\mathrm{p})}^{(r)}\|\mathrm{p}^2L'_1\rangle=2(-1)^{L_1+r}[L_1,L'_1]^{1/2}\begin{Bmatrix}1 & r & 1\\ L_1 & 1 & L'_1\end{Bmatrix} \tag{3.218}$$

$$I_{\mathrm{pd}}^{(r1)}=\langle L_1S_1LSJM \mid V_{(\mathrm{p})}^{(r1)}\cdot V_{(\mathrm{d})}^{(r1)} \mid L'_1S'_1LSJM\rangle$$

$$=\left\langle L_1S_1LSJM\left|\sum_{M_L}\right|LSM_L,M-M_L\right\rangle\langle LSM_L,M-M_L \mid$$

$$V_{(p)}^{(r1)} \cdot V_{(d)}^{(r1)} \sum_{M_{L'}} \mid LSM_{L'}, M-M_{L'} \rangle \langle LSM_{L'}, M-M_{L'} \mid L'_1 S'_1 LSJM \rangle$$

$$= \langle L_1 S_1 LS \mid V_{(p)}^{(r1)} \cdot V_{(d)}^{(r1)} \mid L'_1 S'_1 LS \rangle$$

(由式(3.139))

$$=(-1)^{L'_1+2+L} \begin{Bmatrix} L_1 & 2 & L \\ 2 & L'_1 & r \end{Bmatrix} (-1)^{S'_1+1/2+S} \begin{Bmatrix} S_1 & 1/2 & S \\ 1/2 & S'_1 & 1 \end{Bmatrix} \langle L_1 S_1 \| V_{(p)}^{(r1)} \| L'_1 S'_1 \rangle$$

$$\left\langle d\,\frac{1}{2} \| V_{(d)}^{(r1)} \| d\,\frac{1}{2} \right\rangle$$

(由式(3.155))

$$=(-1)^{L'_1+S'_1+2+1/2+L+S} (3/2)^{1/2} \begin{Bmatrix} L_1 & 2 & L \\ 2 & L'_1 & r \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_1 & 1/2 & S \\ 1/2 & S'_1 & 1 \end{Bmatrix} \langle p^2 L_1 S_1$$

$$\| V_{(p)}^{(r1)} \| p^2 L'_1 S'_1 \rangle \tag{3.219}$$

其中,由式(3.157)

$$\langle p^2 L_1 S_1 \| V_{(p)}^{(r1)} \| p^2 L'_1 S'_1 \rangle$$

$$=(3/2)^{1/2} 2 (-1)^{L_1+S_1+r} [L_1, L'_1, S_1, S'_1]^{1/2} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & r \\ L_1 & L'_1 & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & 1 \\ S_1 & S'_1 & 1/2 \end{Bmatrix} \tag{3.220}$$

将式(3.218)代入式(3.217),也将式(3.220)代入式(3.219);再将式(3.217)和式(3.219)代入式(3.216),即可最终算出 $g'_k(\mathrm{pd})$的值。

总结起来,将式(3.214)、式(3.215)、式(3.216)三者代入式(3.213)就得到了库仑矩阵元的总结果。不过,其中交换积分系数 $g'_k(\mathrm{pd})$(式(3.216))的形式终归是太不如人意了;我们禁不住猜想,还应该有什么东西能够用来将它简化一下。果然,机会是有的:首先注意到,其实,在 $I_{\mathrm{pd}}^{(r)}$ 和 $I_{\mathrm{pd}}^{(r1)}$ 之间有两个 6-j 符号是共同的:$\begin{Bmatrix} L_1 & 2 & L \\ 2 & L'_1 & r \end{Bmatrix}$,$\begin{Bmatrix} 1 & r & 1 \\ L_1 & 1 & L'_1 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 1 & 1 & r \\ L_1 & L'_1 & 1 \end{Bmatrix}$;还有一个相因子$(-1)^r$ 也是共同的。于是,可将它们作为公共因子提出来放入式(3.216)中。这样,我们将式(3.216)重新整理一下写出

$$g'_k(\mathrm{pd}) = -\frac{1}{2} \langle \mathrm{p} \| C^{(k)} \| \mathrm{d} \rangle^2 \sum_{r=0}^{2} (-1)^r [r] \begin{Bmatrix} 1 & 1 & r \\ 2 & 2 & k \end{Bmatrix} [I_{\mathrm{pd}}^{(r)} + 4 I_{\mathrm{pd}}^{(r1)}]$$

$$= -\frac{1}{2} \langle \mathrm{p} \| C^{(k)} \| \mathrm{d} \rangle^2 \sum_{r=0}^{2} [r] \begin{Bmatrix} 1 & 1 & r \\ 2 & 2 & k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_1 & 2 & L \\ 2 & L'_1 & r \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & r \\ L_1 & L'_1 & 1 \end{Bmatrix}$$

$$\times\left\{\delta_{S_1S_1'}(-1)^{L_1'+2+L}2(-1)^{L_1}[L_1,L'_1]^{1/2}\right.$$

$$+4(-1)^{L_1'+S_1'+2+1/2+L+S}(3/2)^{1/2}\begin{Bmatrix}S_1 & 1/2 & S\\ 1/2 & S'_1 & 1\end{Bmatrix}$$

$$\left.\times(3/2)^{1/2}2(-1)^{L_1+S_1}[L_1,L'_1,S_1,S'_1]^{1/2}\begin{Bmatrix}1/2 & 1/2 & 1\\ S_1 & S'_1 & 1/2\end{Bmatrix}\right\}$$

注意到，求和中的 r 只能取 0，2 两个偶数值，所以

$$\sum_{r=0}^{2}[r]\begin{Bmatrix}1 & 1 & r\\ 2 & 2 & k\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}L_1 & 2 & L\\ 2 & L'_1 & r\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}1 & 1 & r\\ L_1 & L'_1 & 1\end{Bmatrix}$$

$$=(-1)^{-M}\sum_{r=0}^{2}(-1)^{M}(-1)^{r}[r]\begin{Bmatrix}1 & 2 & k\\ 2 & 1 & r\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}2 & L_1 & L\\ L'_1 & 2 & r\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}1 & L_1 & 1\\ L'_1 & 1 & r\end{Bmatrix}$$

（其中，$M=L+2+L_1+1+1+k+L_1'+1+2$）

$$=(-1)^{-L-L_1-L_1'-k-1}\begin{Bmatrix}L & 2 & L_1\\ 1 & 1 & k\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}k & L & 1\\ L_1' & 1 & 2\end{Bmatrix}\text{（见文献[28]中式(5.33)）}$$

于是，可将 $g_k'(\mathrm{pd})$ 重新整理求得

$$g_k'(\mathrm{pd})=\langle \mathrm{p}\,\|C^{(k)}\|\,\mathrm{d}\rangle^2(-1)^{-k}\begin{Bmatrix}L & 2 & L_1\\ 1 & 1 & k\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}L & 2 & L_1'\\ 1 & 1 & k\end{Bmatrix}[L_1,L_1']^{1/2}$$

$$\times\left\{\delta_{S_1S_1'}+6(-1)^{S_1+S_1'+S+1/2}[S_1,S_1']^{1/2}\begin{Bmatrix}S_1 & 1/2 & S\\ 1/2 & S_1' & 1\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}1/2 & 1/2 & 1\\ S_1 & S_1' & 1/2\end{Bmatrix}\right\}$$

（因为此例中 $k=1,3$，再由式(3.117)）

$$=-15\begin{pmatrix}1 & k & 2\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2\begin{Bmatrix}L & 2 & L_1\\ 1 & 1 & k\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}L & 2 & L_1'\\ 1 & 1 & k\end{Bmatrix}[L_1,L_1']^{1/2}$$

$$\times\left\{\delta_{S_1S_1'}+6(-1)^{S_1+S_1'+S+1/2}[S_1,S_1']^{1/2}\begin{Bmatrix}S_1 & 1/2 & S\\ 1/2 & S_1' & 1\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}1/2 & 1/2 & 1\\ S_1 & S_1' & 1/2\end{Bmatrix}\right\}\tag{3.221}$$

式(3.221)就是我们用以计算交换积分角部的最终表达式。

至此，我们已经在原则上求得了计算库仑矩阵元所需的全部公式。

下面，轮到推导旋轨矩阵元的计算公式了。首先注意到，我们在前面已经论证过，在本例中，$\zeta_{3\mathrm{d}}\to 0$，所以，非零的旋轨矩阵元只存在于 $2\mathrm{p}^2$ 支层之内。

在本例中，初始的原子基函数形如 $|(1\mathrm{s}^2 2\mathrm{s}^2\,{}^1S 2\mathrm{p}^2\,{}^{2S_1+1}L_1,3\mathrm{d})\,{}^{2S+1}L_{J,M}\rangle$。它的含义是，该基函数是全 LS 耦合到底的、全部 7 个电子坐标完全交换反对称化了的波函数。旋轨相互作用算符为对称的单电子算符 $\sum_{i=1}^{N}\xi_i(r_i)\vec{l}_i\cdot\vec{s}_i$。考虑到 $1\mathrm{s}^2$ 和

$2s^2$ 均为又满又 $l=0$ 的支层，所以，旋轨相互作用与它们无关。当剥离了层间电子坐标交换反对称化之后，可将外面两支层的 3 个电子坐标重新编号并且形成基本排列后，初始的原子基函数就演变成

$$|[2p(\vec{r}_1)2p(\vec{r}_2)^{2S_1+1}L_1, 3d(\vec{r}_3)]^{2S+1}L_{J,M}\rangle \Rightarrow |[p^{2\,2S_1+1}L_1, d]^{2S+1}L_{J,M}\rangle$$
$$\Rightarrow |L_1S_1LSJM\rangle$$

将这个过程在这里重说一遍也许是必要的。依据式(3.38)，旋轨矩阵元

$$\left\langle \Psi_i \middle| \sum_{k=1}^{N} f_k \middle| \Psi_j \right\rangle = \sum_{k=1}^{q} w_k \langle \psi_i \mid f_{(k)} \mid \psi_j \rangle$$
$$= 2\langle \psi_i \mid f_{(2p)} \mid \psi_j \rangle + \langle \psi_i \mid f_{(3d)} \mid \psi_j \rangle$$

(因为 $\zeta_{3d} \to 0$)

$$\approx 2\zeta_{2p}\langle L_1S_1LSJM|[l^{(1)} \cdot s^{(1)}]_{2p}|L_1'S_1'L'S'J'M'\rangle$$

(由式(3.139))

$$= 2\zeta_{2p}\delta_{JJ'}\delta_{MM'}(-1)^{L'+S+J}\begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix}\langle L \|l^{(1)}\| L'\rangle\langle S \|s^{(1)}\| S'\rangle$$

(在$\langle L \|l^{(1)}\| L'\rangle$和$\langle S \|s^{(1)}\| S'\rangle$中，分别用式(3.131)在 $2p^2$ 和 3d 层间解耦)

$$= 2\zeta_{2p}\delta_{JJ'}\delta_{MM'}(-1)^{L'+S+J}\begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix}(-1)^{L_1+2+L'+1}[L,L']^{1/2}\begin{Bmatrix} L_1 & 2 & L \\ L' & 1 & L_1' \end{Bmatrix}$$
$$\langle L_1 \|l^{(1)}\| L_1'\rangle \times (-1)^{S_1+1/2+S'+1}[S,S']^{1/2}\begin{Bmatrix} S_1 & 1/2 & S \\ S' & 1 & S_1' \end{Bmatrix}\langle S_1 \|s^{(1)}\| S_1'\rangle$$

(考虑到式(3.141)和式(3.154))

$$= 2\zeta_{2p}\delta_{JJ'}\delta_{MM'}(-1)^{L'+S+J}\begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix}(-1)^{L_1+2+L'+1}[L,L']^{1/2}$$
$$\times\begin{Bmatrix} L_1 & 2 & L \\ L' & 1 & L_1' \end{Bmatrix}\times(-1)^{S_1+1/2+S'+1}[S,S']^{1/2}\begin{Bmatrix} S_1 & 1/2 & S \\ S' & 1 & S_1' \end{Bmatrix}\langle l \|l^{(1)}\| l\rangle$$
$$\times\langle p^2L_1S_1 \|v^{(11)}\| p^2L_1'S_1'\rangle$$

(对$\langle L_1S_1 \|v^{(11)}\| L_1'S_1'\rangle$运用式(3.157)，并注意到 $v^{(11)} = w^{-1}V^{(11)}$，以及在 p^2 之下无需做 CFP 展开)

$$= 2\zeta_{2p}\delta_{JJ'}\delta_{MM'}(-1)^{L'+S+J}\begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix}(-1)^{L_1+2+L'+1}[L,L']^{1/2}\begin{Bmatrix} L_1 & 2 & L \\ L' & 1 & L_1' \end{Bmatrix}$$
$$\times(-1)^{S_1+1/2+S'+1}[S,S']^{1/2}\begin{Bmatrix} S_1 & 1/2 & S \\ S' & 1 & S_1' \end{Bmatrix}\langle l \|l^{(1)}\| l\rangle\times(3/2)^{1/2}$$
$$\times(-1)^{1+L_1+1}[L_1,L_1',S_1,S_1']^{1/2}(-1)^{1+1/2+S_1+3/2}\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ L_1 & L_1' & 1 \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & 1 \\ S_1 & S_1' & 1/2 \end{Bmatrix}$$

$$=\delta_{JJ'}\delta_{MM'}6\zeta_{2p}(-1)^{2S_1+3/2+S+S'+J}[L,L';S,S';L_1,L_1';S_1,S_1']^{1/2}$$
$$\times\begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} L_1 & 2 & L \\ L' & 1 & L_1' \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} S_1 & 1/2 & S \\ S' & 1 & S_1' \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ L_1 & L_1' & 1 \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & 1 \\ S_1 & S_1' & 1/2 \end{Bmatrix}$$
(3.222)

方程(3.222)便是在本分节中用以计算旋轨相互作用矩阵元的一般公式。这个公式是否正确，我们还要从一个视角去看一下：若以哈密顿矩阵的主对角线为轴，那么所有矩阵元关于该轴应是轴对称的。先看相因子$(-1)^{2S_1+3/2+S+S'+J}$，一眼看去，它显然没有所要的对称性；但细想一下，立刻发现：因为在 p^2 支层内，只可能有 3 个泡利原理容许的 LS 耦合项^3P，^1D，^1S，也就是说，S_1 只可能取 1 和 0 两个整数值。于是，应该在相因子中去掉$(-1)^{2S_1}$。这样，

$$\text{式(3.222)}=\delta_{JJ'}\delta_{MM'}6\zeta_{2p}(-1)^{S+S'+J+3/2}[L,L';S,S';L_1,L_1';S_1,S_1']^{1/2}$$
$$\times\begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} L_1 & L & 2 \\ L' & L_1' & 1 \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} S_1 & S & 1/2 \\ S' & S_1' & 1 \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ L_1 & L_1' & 1 \end{Bmatrix}$$
$$\times\begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & 1 \\ S_1 & S_1' & 1/2 \end{Bmatrix} \tag{3.223}$$

现在，再来观察(3.223)中的各个因子(每个 6-j 符号的轴对称性，可从非零的它必须同时满足的 4 个三角形关系看出)，发现它们完全是轴对称的。当然，经过此类验算之后，我们也只能说，式(3.223)仍然存有错误的几率已经很小了。

做到这里，我们终于可以宣布，计算此目标组态下所有哈密顿矩阵元的公式已经推导完毕。

下面，我们使用式(3.213)先逐个算库仑矩阵元。

在库仑矩阵元中又先计算库仑对角矩阵元。由于库仑矩阵元与 J 无关(只要求关于它对角)，所以我们在这里的任务并不需要计算 28 个矩阵元，只需算出如下 12 个基函数的对角元：$(^1D)^2S$，$(^3P)^2P$，$(^1D)^2P$，$(^3P)^4P$，$(^3P)^2D$，$(^1D)^2D$，$(^1S)^2D$，$(^3P)^4D$，$(^3P)^2F$，$(^1D)^2F$，$(^3P)^4F$，$(^1D)^2G$。从此，依次来计算它们。

$$\langle(^1D)^2S\mid H^C\mid(^1D)^2S\rangle$$
$$=9\sum_{k=0}^{2}F^k(2p2p)\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & k \end{Bmatrix}\begin{pmatrix} 1 & k & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2$$
$$-150\sum_{k=0}^{2}F^k(2p3d)\begin{Bmatrix} 2 & 2 & 0 \\ 2 & 2 & k \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ k & 2 & 1 \end{Bmatrix}\begin{pmatrix} 1 & k & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 2 & k & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
$$+\sum_{k=1}^{3}g'_k(pd)G^k(2p3d) \tag{3.224}$$

其中

$$g_k'(\mathrm{pd})=-75\left\{1-6\begin{Bmatrix}0&1/2&1/2\\1/2&0&1\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}1/2&1/2&1\\0&0&1/2\end{Bmatrix}\right\}\begin{pmatrix}1&k&2\\0&0&0\end{pmatrix}^2$$

$$\begin{Bmatrix}0&2&2\\1&1&k\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}0&2&2\\1&1&k\end{Bmatrix}$$

$$\left(\text{由于 }\delta(001)=0,\text{所以}\begin{Bmatrix}0&1/2&1/2\\1/2&0&1\end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix}1/2&1/2&1\\0&0&1/2\end{Bmatrix}=0\right)$$

$$=-75\begin{pmatrix}1&k&2\\0&0&0\end{pmatrix}^2\begin{Bmatrix}0&2&2\\1&1&k\end{Bmatrix}^2$$

数值计算出式(3.224)：

$$\langle(^1D)^2S\mid H^C\mid(^1D)^2S\rangle$$

$$=F^0(2\mathrm{p}2\mathrm{p})+\frac{1}{25}F^2(2\mathrm{p}2\mathrm{p})+2F^0(2\mathrm{p}3\mathrm{d})+\frac{2}{5}F^2(2\mathrm{p}3\mathrm{d})-\frac{2}{3}G^1(2\mathrm{p}3\mathrm{d})\tag{3.225}$$

注意，因为 $\delta(013)=0$，所以$\begin{Bmatrix}0&2&2\\1&1&3\end{Bmatrix}=0$，造成式(3.225)中没有 $G^3(2\mathrm{p}3\mathrm{d})$项。

同理，可依次算出其他 11 个基函数的对角元如下：

$$\langle(^3P)^2P|H^C|(^3P)^2P\rangle$$

$$=F^0(2\mathrm{p}2\mathrm{p})-\frac{1}{5}F^2(2\mathrm{p}2\mathrm{p})+2F^0(2\mathrm{p}3\mathrm{d})-\frac{1}{5}F^2(2\mathrm{p}3\mathrm{d})+\frac{1}{6}G^1(2\mathrm{p}3\mathrm{d})\tag{3.226}$$

$$\langle(^1D)^2P|H^C|(^1D)^2P\rangle$$

$$=F^0(2\mathrm{p}2\mathrm{p})+\frac{1}{25}F^2(2\mathrm{p}2\mathrm{p})+2F^0(2\mathrm{p}3\mathrm{d})+\frac{1}{5}F^2(2\mathrm{p}3\mathrm{d})-\frac{1}{2}G^1(2\mathrm{p}3\mathrm{d})\tag{3.227}$$

$$\langle(^3P)^4P|H^C|(^3P)^4P\rangle$$

$$=F^0(2\mathrm{p}2\mathrm{p})-\frac{1}{5}F^2(2\mathrm{p}2\mathrm{p})+2F^0(2\mathrm{p}3\mathrm{d})-\frac{1}{5}F^2(2\mathrm{p}3\mathrm{d})-\frac{1}{3}G^1(2\mathrm{p}3\mathrm{d})\tag{3.228}$$

$$\langle(^3P)^2D|H^C|(^3P)^2D\rangle$$

$$=F^0(2\mathrm{p}2\mathrm{p})-\frac{1}{5}F^2(2\mathrm{p}2\mathrm{p})+2F^0(2\mathrm{p}3\mathrm{d})+\frac{1}{5}F^2(2\mathrm{p}3\mathrm{d})+\frac{3}{10}G^1(2\mathrm{p}3\mathrm{d})+\frac{3}{35}G^3(2\mathrm{p}3\mathrm{d})\tag{3.229}$$

$$
\begin{aligned}
&\langle (^1D)^2D|H^C|(^1D)^2D\rangle \\
&=F^0(2p2p)+\frac{1}{25}F^2(2p2p)+2F^0(2p3d)-\frac{3}{35}F^2(2p3d)-\frac{7}{30}G^1(2p3d) \\
&\quad -\frac{3}{245}G^3(2p3d)
\end{aligned} \tag{3.230}
$$

$$
\begin{aligned}
&\langle (^1S)^2D|H^C|(^1S)^2D\rangle \\
&=F^0(2p2p)+\frac{2}{5}F^2(2p2p)+2F^0(2p3d)-\frac{2}{15}G^1(2p3d)-\frac{3}{35}G^3(2p3d)
\end{aligned} \tag{3.231}
$$

$$
\begin{aligned}
&\langle (^3P)^4D|H^C|(^3P)^4D\rangle \\
&=F^0(2p2p)-\frac{1}{5}F^2(2p2p)+2F^0(2p3d)+\frac{1}{5}F^2(2p3d)-\frac{3}{5}G^1(2p3d)-\frac{6}{35}G^3(2p3d)
\end{aligned} \tag{3.232}
$$

$$
\begin{aligned}
&\langle (^3P)^2F|H^C|(^3P)^2F\rangle \\
&=F^0(2p2p)-\frac{1}{5}F^2(2p2p)+2F^0(2p3d)-\frac{2}{35}F^2(2p3d)+\frac{6}{49}G^3(2p3d)
\end{aligned} \tag{3.233}
$$

$$
\begin{aligned}
&\langle (^1D)^2F|H^C|(^1D)^2F\rangle \\
&=F^0(2p2p)+\frac{1}{25}F^2(2p2p)+2F^0(2p3d)-\frac{8}{35}F^2(2p3d)-\frac{3}{49}G^3(2p3d)
\end{aligned} \tag{3.234}
$$

$$
\begin{aligned}
&\langle (^3P)^4F|H^C|(^3P)^4F\rangle \\
&=F^0(2p2p)-\frac{1}{5}F^2(2p2p)+2F^0(2p3d)-\frac{2}{35}F^2(2p3d)-\frac{12}{49}G^3(2p3d)
\end{aligned} \tag{3.235}
$$

$$
\begin{aligned}
&\langle (^1D)^2G|H^C|(^1D)^2G\rangle \\
&=F^0(2p2p)+\frac{1}{25}F^2(2p2p)+2F^0(2p3d)+\frac{4}{35}F^2(2p3d)-\frac{9}{49}G^3(2p3d)
\end{aligned} \tag{3.236}
$$

在经历了如此规模的计算之后，我们首先想到的就是要设法验算一下所得结果是否合理、正确。第一，我们注意到，所有矩阵元都一致含有 F^0(2p2p)和 $2F^0$(2p3d)两项，这是合理的：它们分别表示在 $1s^22s^22p^23d$ 组态中在未满支层 $2p^2$ 内两个同科 2p 电子之间和在两个未满支层 $2p^2$ 与 3d 电子之间的经典库仑相互作用能（"经典"的，于是只是球对称的，于是只是库仑直接的，于是与组态平均的结果相同）。第二，出现在上面 12 个矩阵元中的 F^2(2p2p)的物理意义与它在 E_{av} 中（下面还要谈）的物理意义不尽相同：它出现在 12 个矩阵元中时，表示着两 2p 电子间非球对称的库仑直接和库仑交换两种相互作用的代数和。第三，出现在 12 个矩

阵元中的 $F^2(2p3d)$ 表示着 2p 与 3d 电子间非球对称的库仑直接相互作用，因此，在具有球对称本质属性的 E_{av} 之中就不会有该项存在。在做了上述分析之后，我们的验算也就有了法则：要想知道在各个矩阵元中所算出的分别在 $F^2(2p2p)$、$F^2(2p3d)$、$G^1(2p3d)$、$G^3(2p3d)$ 各项前面的系数是否正确，则可由观察在上述 12 个矩阵元中它们的加权（该权当然由 LS 耦合基函数决定：$(2S+1)(2L+1)$）平均值是否等于对应的组态平均值来判断。这是因为 E_{av} 总是处在哈密顿矩阵的主对角线上，而（将来）任何一个酉变换都不会改变矩阵的迹。我们把在前面已经算出的在 E_{av} 中所含两未满支层中的库仑相互作用能再次集中地开列于下：

$$E_{av}(2p^2 3d)=F^0(2p2p)-\frac{2}{25}F^2(2p2p)+2F^0(2p3d)+0\cdot F^2(2p3d)-\frac{2}{15}G^1(2p3d)-\frac{3}{35}G^3(2p3d) \tag{3.237}$$

先解释一下式(3.237)中各项的物理意义：$F^0(2p2p)$ 和 $2F^0(2p3d)$ 两项的意义已经不用说了；$-\frac{2}{25}F^2(2p2p)$ 表示着组态平均的两个 2p 同科电子间的库仑交换相互作用能（两个 2p 电子间的非球对称的库仑直接相互作用能的组态平均应为零）；在式(3.237)中之所以没有 $F^2(2p3d)$ 项的原因与在 $-\frac{2}{25}F^2(2p2p)$ 中并不含库仑直接相互作用能的成分的道理是一样的：2p 与 3d 电子间的非球对称的库仑直接相互作用能的组态平均为零；$-\frac{2}{15}G^1(2p3d)-\frac{3}{35}G^3(2p3d)$ 共同表示着 2p 与 3d 电子间组态平均的库仑交换相互作用能。

我们已经同时对上述 12 个矩阵元中各项的系数做了加权平均之后与式(3.237)中各项的对应系数作了比对，发现它们是完全符合的。于是，我们确信，我们算出的数据是不会有错的。

其中，若仅从数值计算的精度上考虑，在本例中，$G^3(2p3d)$ 一项本来是可以忽略不计的；我们之所以在推导中一直带着它，仅仅是为了给自己加上一道验算的保险关卡而已。

为了生成哈密顿矩阵的对角元，现在需要在式(3.225)和式(3.236)中减去式(3.237)，以求得相应的 ΔH_{ii}^C 如下：

$$\langle(^1D)^2S|\Delta H^C|(^1D)^2S\rangle =\frac{3}{25}F^2(2p2p)+\frac{2}{5}F^2(2p3d)-\frac{8}{15}G^1(2p3d)+\frac{3}{35}G^3(2p3d) \tag{3.238}$$

$$\langle(^3P)^2P|\Delta H^C|(^3P)^2P\rangle =-\frac{3}{25}F^2(2p2p)-\frac{1}{5}F^2(2p3d)+\frac{3}{10}G^1(2p3d)+\frac{3}{35}G^3(2p3d) \tag{3.239}$$

$$\langle ({}^1D)^2P|\Delta H^C|({}^1D)^2P\rangle$$
$$=\frac{3}{25}F^2(2p2p)+\frac{1}{5}F^2(2p3d)-\frac{11}{30}G^1(2p3d)+\frac{3}{35}G^3(2p3d) \quad (3.240)$$

$$\langle ({}^3P)^4P|\Delta H^C|({}^3P)^4P\rangle$$
$$=-\frac{3}{25}F^2(2p2p)-\frac{1}{5}F^2(2p3d)-\frac{1}{5}G^1(2p3d)+\frac{3}{35}G^3(2p3d) \quad (3.241)$$

$$\langle ({}^3P)^2D|\Delta H^C|({}^3P)^2D\rangle$$
$$=-\frac{3}{25}F^2(2p2p)+\frac{1}{5}F^2(2p3d)+\frac{13}{30}G^1(2p3d)+\frac{6}{35}G^3(2p3d) \quad (3.242)$$

$$\langle ({}^1D)^2D|\Delta H^C|({}^1D)^2D\rangle$$
$$=\frac{3}{25}F^2(2p2p)-\frac{3}{35}F^2(2p3d)-\frac{1}{10}G^1(2p3d)+\frac{18}{245}G^3(2p3d) \quad (3.243)$$

$$\langle ({}^1S)^2D|\Delta H^C|({}^1S)^2D\rangle=\frac{12}{25}F^2(2p2p) \quad (3.244)$$

$$\langle ({}^3P)^4D|\Delta H^C|({}^3P)^4D\rangle$$
$$=-\frac{3}{25}F^2(2p2p)+\frac{1}{5}F^2(2p3d)-\frac{7}{15}G^1(2p3d)-\frac{3}{35}G^3(2p3d) \quad (3.245)$$

$$\langle ({}^3P)^2F|\Delta H^C|({}^3P)^2F\rangle$$
$$=-\frac{3}{25}F^2(2p2p)-\frac{2}{35}F^2(2p3d)+\frac{2}{15}G^1(2p3d)+\frac{51}{245}G^3(2p3d) \quad (3.246)$$

$$\langle ({}^1D)^2F|\Delta H^C|({}^1D)^2F\rangle$$
$$=\frac{3}{25}F^2(2p2p)-\frac{8}{35}F^2(2p3d)+\frac{2}{15}G^1(2p3d)+\frac{6}{245}G^3(2p3d) \quad (3.247)$$

$$\langle ({}^3P)^4F|\Delta H^C|({}^3P)^4F\rangle$$
$$=-\frac{3}{25}F^2(2p2p)-\frac{2}{35}F^2(2p3d)+\frac{2}{15}G^1(2p3d)-\frac{39}{245}G^3(2p3d) \quad (3.248)$$

$$\langle ({}^1D)^2G|\Delta H^C|({}^1D)^2G\rangle$$
$$=\frac{3}{25}F^2(2p2p)+\frac{4}{35}F^2(2p3d)+\frac{2}{15}G^1(2p3d)-\frac{24}{245}G^3(2p3d) \quad (3.249)$$

现在,我们该计算库仑非对角矩阵元了。

在 LS 耦合基下,本例中的库仑相互作用的非对角元非零的可能性受到了很大的限制:首先,它必须是关于 L,S,J,M 对角的,这一条明确地显示在方程(3.213)中;其次,由于在方程(3.214)中又赫然增加了 $\delta_{L_1L_1'}\delta_{S_1S_1'}$,这就排除了两个2p电子之间的库仑相互作用矩阵元出现在非对角元中的任何可能性;再次,由于在方程(3.215)中 $\delta_{S_1S_1'}$ 的存在,这就把2p与3d电子间库仑直接相互作用的非对角元限制在只允许 $L_1\neq L_1'$(上述其他5个量子数必须全同)的狭小范围之内(在本例中,我们在前面的论述中已经指明了该范围);最后,是2p与3d电子间库仑交

换相互作用的非对角元。方程(3.221)表明，这是库仑相互作用非零非对角元出现可能性最大的一类。即使对于它们而言，当然也还要受到“关于 L,S,J,M 是对角的”统一限制。

依据上面分析的结果和哈密顿矩阵的轴对称性，在 2p 两电子与 3d 电子间库仑直接相互作用的非对角元中，我们只需利用式(3.215)计算下面一个矩阵元：

$$\begin{aligned}&\langle ({}^1D)^2D \mid H_{\rm dir}^{\rm C}(2\text{p}3\text{d}) \mid ({}^1S)^2D\rangle\\&=-30\sqrt{5}\sum_k F^k(2\text{p}3\text{d})(-1)^k\begin{pmatrix}1&k&1\\0&0&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}2&k&2\\0&0&0\end{pmatrix}\begin{Bmatrix}2&2&2\\2&0&k\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}1&1&2\\k&0&1\end{Bmatrix}\\&=\frac{4\sqrt{7}}{35}F^2(2\text{p}3\text{d})\end{aligned}\tag{3.250}$$

在 2p 两电子与 3d 电子间库仑交换相互作用的非对角元中，我们需要利用式(3.221)计算如下 5 个矩阵元：

$$\begin{aligned}&\langle ({}^3P)^2P|H_{\rm ex}^{\rm C}(2\text{p}3\text{d})|({}^1D)^2P\rangle\\&=-270\sqrt{5}\begin{Bmatrix}1&1/2&1/2\\1/2&0&1\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}1/2&1/2&1\\1&0&1/2\end{Bmatrix}\left\{\begin{pmatrix}1&1&2\\0&0&0\end{pmatrix}^2\begin{Bmatrix}1&2&1\\1&1&1\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}1&2&2\\1&1&1\end{Bmatrix}\right.\\&\quad\left.G^1(2\text{p}3\text{d})+\begin{pmatrix}1&3&2\\0&0&0\end{pmatrix}^2\begin{Bmatrix}1&2&1\\1&1&3\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix}1&2&2\\1&1&3\end{Bmatrix}G^3(2\text{p}3\text{d})\right\}\\&=-270\sqrt{5}\frac{1}{\sqrt{6}}\frac{1}{\sqrt{6}}\frac{2}{15}\frac{1}{6}\left(\frac{-1}{2\sqrt{5}}\right)G^1(2\text{p}3\text{d})=\frac{1}{2}G^1(2\text{p}3\text{d})\end{aligned}\tag{3.251}$$

$$\langle ({}^3P)^2D|H_{\rm ex}^{\rm C}(2\text{p}3\text{d})|({}^1D)^2D\rangle=\frac{\sqrt{21}}{10}G^1(2\text{p}3\text{d})-\frac{3\sqrt{21}}{245}G^3(2\text{p}3\text{d})\tag{3.252}$$

$$\langle ({}^3P)^2D|H_{\rm ex}^{\rm C}(2\text{p}3\text{d})|({}^1S)^2D\rangle=\frac{\sqrt{3}}{5}G^1(2\text{p}3\text{d})-\frac{3\sqrt{3}}{35}G^3(2\text{p}3\text{d})\tag{3.253}$$

$$\langle ({}^1D)^2D|H_{\rm ex}^{\rm C}(2\text{p}3\text{d})|({}^1S)^2D\rangle=-\frac{2\sqrt{7}}{30}G^1(2\text{p}3\text{d})-\frac{3\sqrt{7}}{245}G^3(2\text{p}3\text{d})\tag{3.254}$$

$$\langle ({}^3P)^2F|H_{\rm ex}^{\rm C}(2\text{p}3\text{d})|({}^1D)^2F\rangle=-\frac{3\sqrt{6}}{49}G^3(2\text{p}3\text{d})\tag{3.255}$$

关于上面 6 个库仑非对角元的计算结果是否正确，我们迄今没有想出什么好办法加以验证，只好靠反复核查来确认了。

至此，我们完成了所有非零库仑矩阵元的计算。由于库仑矩阵元不是 J 分辨的，所以它们可被用于所有 5 个子矩阵(分别是 $J=1/2,3/2,5/2,7/2,9/2$)的运算之中。

下面的工作，就是利用方程(3.223)来计算旋轨矩阵元。由于这种矩阵元是

关于 J 为对角的，且它们的值与 J 有关，所以计算必须在由不同的 J 所代表的子矩阵中分别进行。下面我们将以 $J=1/2$ 的情形为例，把计算进行到底；将其他 4 个子矩阵的计算留给有兴趣的读者自己去完成。

当 $J=1/2$ 时，我们面对着一个 5×5 的子矩阵，其中：

$$H_{11}^{so}=\langle(^1D)^2S_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^1D)^2S_{1/2}\rangle=0 \tag{3.256}$$

$$H_{12}^{so}=H_{21}^{so}=\langle(^1D)^2S_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^2P_{1/2}\rangle=-\frac{\sqrt{6}}{6}\zeta_{2p} \tag{3.257}$$

$$H_{13}^{so}=H_{31}^{so}=\langle(^1D)^2S_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^1D)^2P_{1/2}\rangle=0 \tag{3.258}$$

$$H_{14}^{so}=H_{41}^{so}=\langle(^1D)^2S_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^4P_{1/2}\rangle=\frac{\sqrt{3}}{3}\zeta_{2p} \tag{3.259}$$

$$H_{15}^{so}=H_{51}^{so}=\langle(^1D)^2S_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^4D_{1/2}\rangle=0 \tag{3.260}$$

$$H_{22}^{so}=\langle(^3P)^2P_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^2P_{1/2}\rangle=\frac{1}{3}\zeta_{2p} \tag{3.261}$$

$$H_{23}^{so}=H_{32}^{so}=\langle(^3P)^2P_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^1D)^2P_{1/2}\rangle=-\frac{1}{2}\zeta_{2p} \tag{3.262}$$

$$H_{24}^{so}=H_{42}^{so}=\langle(^3P)^2P_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^4P_{1/2}\rangle=-\frac{\sqrt{2}}{12}\zeta_{2p} \tag{3.263}$$

$$H_{25}^{so}=H_{52}^{so}=\langle(^3P)^2P_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^4D_{1/2}\rangle=-\frac{\sqrt{2}}{4}\zeta_{2p} \tag{3.264}$$

$$H_{33}^{so}=\langle(^1D)^2P_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^1D)^2P_{1/2}\rangle=0 \tag{3.265}$$

$$H_{34}^{so}=H_{43}^{so}=\langle(^1D)^2P_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^4P_{1/2}\rangle=-\frac{\sqrt{2}}{4}\zeta_{2p} \tag{3.266}$$

$$H_{35}^{so}=H_{53}^{so}=\langle(^1D)^2P_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^4D_{1/2}\rangle=\frac{\sqrt{2}}{4}\zeta_{2p} \tag{3.267}$$

$$H_{44}^{so}=\langle(^3P)^4P_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^4P_{1/2}\rangle=\frac{5}{12}\zeta_{2p} \tag{3.268}$$

$$H_{45}^{so}=H_{54}^{so}=\langle(^3P)^4P_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^4D_{1/2}\rangle=-\frac{1}{4}\zeta_{2p} \tag{3.269}$$

$$H_{55}^{so}=\langle(^3P)^4D_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^4D_{1/2}\rangle=-\frac{1}{4}\zeta_{2p} \tag{3.270}$$

我们没有发现什么办法可以对上面 15 个数据局部地加以验算。

至此，我们已算得了 $J=1/2$ 旗下哈密顿子矩阵的全部数据（对于 $J=3/2$，$5/2$，$7/2$，$9/2$ 旗下的另外 4 个子矩阵而言，我们也只不过并未计算其中的旋轨相互作用矩阵元而已），现将该子矩阵表示如下：

$$H_{11}=E_{av}+\langle(^1D)^2S|\Delta H^C|(^1D)^2S\rangle+\langle(^1D)^2S_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^1D)^2S_{1/2}\rangle$$
$$=E_{av}+\frac{3}{25}F^2(2p2p)+\frac{2}{5}F^2(2p3d)-\frac{8}{15}G^1(2p3d)+\frac{3}{35}G^3(2p3d)+0\cdot\zeta_{2p}$$
$$=-53.899+\frac{3}{25}\cdot 0.337+\frac{2}{5}\cdot 0.0055-\frac{8}{15}\cdot 0.001+\frac{3}{35}\cdot 0.0005$$
$$=-53.857$$
(3.271)

$$H_{22}=E_{av}+\langle(^3P)^2P|\Delta H^C|(^3P)^2P\rangle+\langle(^3P)^2P_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^2P_{1/2}\rangle$$
$$=E_{av}-\frac{3}{25}F^2(2p2p)-\frac{1}{5}F^2(2p3d)+\frac{3}{10}G^1(2p3d)+\frac{3}{35}G^3(2p3d)+\frac{1}{3}\zeta_{2p}$$
$$=-53.899-\frac{3}{25}\cdot 0.337-\frac{1}{5}\cdot 0.0055+\frac{3}{10}\cdot 0.001+\frac{3}{35}\cdot 0.0005+\frac{1}{3}\cdot 0.0076$$
$$=-53.938$$
(3.272)

$$H_{33}=E_{av}+\langle(^1D)^2P|\Delta H^C|(^1D)^2P\rangle+\langle(^1D)^2P_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^1D)^2P_{1/2}\rangle$$
$$=E_{av}+\frac{3}{25}F^2(2p2p)+\frac{1}{5}F^2(2p3d)-\frac{11}{30}G^1(2p3d)+\frac{3}{35}G^3(2p3d)+0\cdot\zeta_{2p}$$
$$=-53.899+\frac{3}{25}\cdot 0.337+\frac{1}{5}\cdot 0.0055-\frac{11}{30}\cdot 0.001+\frac{3}{35}\cdot 0.0005$$
$$=-53.858$$
(3.273)

$$H_{44}=E_{av}+\langle(^3P)^4P|\Delta H^C|(^3P)^4P\rangle+\langle(^3P)^4P_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^4P_{1/2}\rangle$$
$$=E_{av}-\frac{3}{25}F^2(2p2p)-\frac{1}{5}F^2(2p3d)-\frac{1}{5}G^1(2p3d)+\frac{3}{35}G^3(2p3d)+\frac{5}{12}\zeta_{2p}$$
$$=-53.899-\frac{3}{25}\cdot 0.337-\frac{1}{5}\cdot 0.0055-\frac{1}{5}\cdot 0.001+\frac{3}{35}\cdot 0.0005+\frac{5}{12}\cdot 0.0076$$
$$=-53.938$$
(3.274)

$$H_{55}=E_{av}+\langle(^3P)^4D|\Delta H^C|(^3P)^4D\rangle+\langle(^3P)^4D_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^4D_{1/2}\rangle$$
$$=E_{av}-\frac{3}{25}F^2(2p2p)+\frac{1}{5}F^2(2p3d)-\frac{7}{15}G^1(2p3d)-\frac{3}{35}G^3(2p3d)-\frac{1}{4}\zeta_{2p}$$
$$=-53.899-\frac{3}{25}\cdot 0.337+\frac{1}{5}\cdot 0.0055-\frac{7}{15}\cdot 0.001-\frac{3}{35}\cdot 0.0005-\frac{1}{4}\cdot 0.0076$$
$$=-53.941$$
(3.275)

$$H_{12}=H_{21}=\langle(^1D)^2S_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^2P_{1/2}\rangle=-\frac{\sqrt{6}}{6}\zeta_{2p}=-\frac{\sqrt{6}}{6}\cdot 0.0076=-0.0031$$
(3.276)

$$H_{13}=H_{31}=\langle(^1D)^2S_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^1D)^2P_{1/2}\rangle=0 \tag{3.277}$$

$$H_{14}=H_{41}=\langle(^1D)^2S_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^4P_{1/2}\rangle=\frac{\sqrt{3}}{3}\zeta_{2p}=\frac{\sqrt{3}}{3}\cdot 0.0076=0.0044 \tag{3.278}$$

$$H_{15}=H_{51}=\langle(^1D)^2S_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^4D_{1/2}\rangle=0 \tag{3.279}$$

$$\begin{aligned}H_{23}=H_{32}&=\langle(^3P)^2P|H_{ex}^{C}(2p3d)|(^1D)^2P\rangle+\langle(^3P)^2P_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^1D)^2P_{1/2}\rangle\\&=\frac{1}{2}G^1(2p3d)-\frac{1}{2}\zeta_{2p}=\frac{1}{2}\cdot 0.001-\frac{1}{2}\cdot 0.0076=-0.0033\end{aligned} \tag{3.280}$$

$$H_{24}=H_{42}=\langle(^3P)^2P_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^4P_{1/2}\rangle=-\frac{\sqrt{2}}{12}\zeta_{2p}=-\frac{\sqrt{2}}{12}\cdot 0.0076=-0.0009 \tag{3.281}$$

$$H_{25}=H_{52}=\langle(^3P)^2P_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^4D_{1/2}\rangle=-\frac{\sqrt{2}}{4}\zeta_{2p}=-\frac{\sqrt{2}}{4}\cdot 0.0076=-0.0027 \tag{3.282}$$

$$H_{34}=H_{43}=\langle(^1D)^2P_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^4P_{1/2}\rangle=-\frac{\sqrt{2}}{4}\zeta_{2p}=-\frac{\sqrt{2}}{4}\cdot 0.0076=-0.0027 \tag{3.283}$$

$$H_{35}=H_{53}=\langle(^1D)^2P_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^4D_{1/2}\rangle=\frac{\sqrt{2}}{4}\zeta_{2p}=\frac{\sqrt{2}}{4}\cdot 0.0076=0.0027 \tag{3.284}$$

$$H_{45}=H_{54}=\langle(^3P)^4P_{1/2}|H_{2p}^{so}|(^3P)^4D_{1/2}\rangle=-\frac{1}{4}\zeta_{2p}=-\frac{1}{4}\cdot 0.0076=-0.0019 \tag{3.285}$$

现将 $J=1/2$ 旗下的哈密顿子矩阵及其对应的本征方程列于下：

$$\begin{pmatrix}-53.857-E_i & -0.0031 & 0 & 0.0044 & 0\\ -0.0031 & -53.938-E_i & -0.0033 & -0.0009 & -0.0027\\ 0 & -0.0033 & -53.858-E_i & -0.0027 & 0.0027\\ 0.0044 & -0.0009 & -0.0027 & -53.938-E_i & -0.0019\\ 0 & -0.0027 & 0.0027 & -0.0019 & -53.941-E_i\end{pmatrix}$$

$$\times\begin{pmatrix}c_i[(^1D)^2S_{1/2}]\\ c_i[(^3P)^2P_{1/2}]\\ c_i[(^1D)^2P_{1/2}]\\ c_i[(^3P)^4P_{1/2}]\\ c_i[(^3P)^4D_{1/2}]\end{pmatrix}=0,\quad i=1,2,3,4,5 \tag{3.286}$$

对角化式(3.286),解得

$$E_1=-53.94340$$

$$\begin{pmatrix} c_1[(^1D)^2S_{1/2}] \\ c_1[(^3P)^2P_{1/2}] \\ c_1[(^1D)^2P_{1/2}] \\ c_1[(^3P)^4P_{1/2}] \\ c_1[(^3P)^4D_{1/2}] \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} -0.00188 \\ 0.46519 \\ 0.00400 \\ 0.36467 \\ 0.80658 \end{pmatrix} \tag{3.287}$$

$$E_2=-53.93759$$

$$\begin{pmatrix} c_2[(^1D)^2S_{1/2}] \\ c_2[(^3P)^2P_{1/2}] \\ c_2[(^1D)^2P_{1/2}] \\ c_2[(^3P)^4P_{1/2}] \\ c_2[(^3P)^4D_{1/2}] \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} -0.06340 \\ -0.35930 \\ 0.02282 \\ 0.90823 \\ -0.20366 \end{pmatrix} \tag{3.288}$$

$$E_3=-53.93669$$

$$\begin{pmatrix} c_3[(^1D)^2S_{1/2}] \\ c_3[(^3P)^2P_{1/2}] \\ c_3[(^1D)^2P_{1/2}] \\ c_3[(^3P)^4P_{1/2}] \\ c_3[(^3P)^4D_{1/2}] \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} -0.02063 \\ -0.80700 \\ -0.05954 \\ -0.19501 \\ 0.55385 \end{pmatrix} \tag{3.289}$$

$$E_4=-53.85768$$

$$\begin{pmatrix} c_4[(^1D)^2S_{1/2}] \\ c_4[(^3P)^2P_{1/2}] \\ c_4[(^1D)^2P_{1/2}] \\ c_4[(^3P)^4P_{1/2}] \\ c_4[(^3P)^4D_{1/2}] \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} -0.01882 \\ 0.04251 \\ -0.99778 \\ 0.03285 \\ -0.03446 \end{pmatrix} \tag{3.290}$$

$$E_5=-53.85664$$

$$\begin{pmatrix} c_5[(^1D)^2S_{1/2}] \\ c_5[(^3P)^2P_{1/2}] \\ c_5[(^1D)^2P_{1/2}] \\ c_5[(^3P)^4P_{1/2}] \\ c_5[(^3P)^4D_{1/2}] \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0.99760 \\ -0.03784 \\ -0.01860 \\ 0.05500 \\ -0.00062 \end{pmatrix} \tag{3.291}$$

至此,我们完成了 $J=1/2$ 旗下各能级的全部计算;还有目前暂时看来冗余的 7 个库仑对角元(在 $J=1/2$ 旗下,只用到 12 个当中的 5 个)和 5 个库仑非对角元已经算出,尚未使用(在 $J=1/2$ 旗下,只用到 6 个当中的 1 个);对于 $J=3/2,5/2,$

7/2,9/2 的 4 个子矩阵,由于我们尚未计算其中的旋轨矩阵元(未计算矩阵元总数为 90),所以还不知道那里能级结构的细节,尽管如此,$J=1/2$ 旗下的能级结构所表现出来的特征已经足够我们去窥测氮原子 $1s^2 2s^2 2p^2 3d$ 组态能级结构的一般规律了。

氮原子 $1s^2 2s^2 2p^2 3d$ 组态($J=1/2$)的能级结构呈现如下鲜明的特点:

第一,5 个能级基本扎成两堆,由两个不同的母态 $2p^2\,{}^3P$ 和 $2p^2\,{}^1D$ 分别统领(另一个母态 $2p^2\,{}^1S$ 不可能出现在 $J=1/2$ 的子矩阵中)。这是 $1s^2 2s^2 2p^2 3d$ 组态能级结构的首要特点,必须首先把它弄明白。在它那里,6 个核实电子和 1 个实外电子都堪称模范:可怜的 3d 电子孤伶伶地浪迹于核实 $1s^2 2s^2 2p^2$ 之外,它极少有机会与其他电子亲密接触(即初等原子物理所说的"轨道贯穿"。量子力学告诉我们,这种机会当然也不会是"机器零"),这是该组态最基本的特点,这一特点规定了该组态能级结构的基本状貌:由于 3d 电子与核实电子间相互作用中最可观的部分,即 $F^0(nl3d)$,都已经包容在 E_{av}之内了,所以,当我们在这里只分析该组态之内的能级分裂时,除了核实组态 $1s^2 2s^2 2p^2\,{}^3P$ 和${}^1D$ 两个 LS 耦合项间的固有分裂外,就再也没有什么大的东西可以对能级结构产生重要影响了。因此,我们说,"5 个能级基本扎成两堆",是轻原子该组态能级结构的题中应有之义。话说到这儿,初等原子物理学得好的读者可能会问:"你说孤伶伶的 3d 电子可怜,就算轨道贯穿几乎没了,但听我的老师说,3d 电子不是还可以通过'核实极化'与那些电子'交流'吗?"祝贺你,提出了这样一问。我看应该这样评价这个提问:首先,必须肯定,这个提问触动了原子结构理论中的一件大事:电子相关。这是我们从本书开篇伊始就一直强调的重大问题。对此,我们还将在下一节集中地予以讨论。可是,为什么把"核实极化"与"电子相关"扯到一起呢?试问,核实极化的事发机制是什么?它无非是说,由于实外电子的存在,终究要改变若没有它时核实本来的形状(将离它较近的核实电子云推向较远的地方去,从而出现了感生偶极矩)。那么,核实本来形状的改变怎么才能得以体现呢?无非是说,在承认核实组态基本是 $1s^2 2s^2 2p^2$ 的前提下,还要混入一些具有别种对称性的其他组态的成分;相应地,感生偶极矩对实外电子的反作用也体现在让 3d 电子有了一些别种对称性成分。综合起来,上面说的是什么呀?就是组态相互作用啊!我们曾经说过,虽然处理电子相关的理论方法远不止一种,但是主流理论方法正是组态相互作用。然后,我们要说,在初等原子物理中往往被相提并论的"轨道贯穿"和"核实极化"对原子能量的影响量其实并不在同一个层级上,核实极化效应通常比轨道贯穿效应小很多。对于眼下论及的组态而言,3d 电子贯穿核实的机会几乎为零,即使拾起了效应很小的核实极化,也改变不了 3d 电子孤苦伶仃的命运。

第二,让我们还是再仔细考查哈密顿矩阵的数据结构。

先分析哈密顿矩阵的非对角元。在 $J=1/2$ 旗下，哈密顿矩阵的非对角元都已经明示在式(3.276)～式(3.285)之中了。非对角元的内容应当包括 2p 与 3d 电子间的库仑直接相互作用矩阵元(3.250)(在 $J=1/2$ 的子矩阵中用不到)，2p 与 3d 电子间的库仑交换相互作用矩阵元(3.251)～(3.255)(在 $J=1/2$ 的子矩阵中只用到式(3.251))，旋轨相互作用矩阵元(3.257)～(3.260)、(3.262)～(3.264)、(3.266)和(3.267)、(3.269)。我们看到，由于 3d 远离核实，所以它与核实电子的库仑交换作用必将很小(因为这种作用发挥的前提是在相应电子间有可观的电子云重叠。我们在式(3.280)实算的数据中看到，它还不及对应旋轨相互作用的 1/7。当然，我们在本例中可能将旋轨相互作用高估了一个数量级。扣除这一因素，如果说两者相当，总是安全的)。于是，非对角元几乎就是旋轨相互作用非对角元，对于像氮原子这样的轻原子而言，这些矩阵元的值都是很小的(不要忘了，我们给出的值很可能高估了一个数量级)。所以，哈密顿矩阵的非对角元分析告诉我们的最终结论是：依然可以用微扰论的观点和方法去处理组态 $1s^2 2s^2 2p^2 3d$ 的能级结构。

再来分析哈密顿矩阵的对角元。哈密顿矩阵对角元的内容都已经明示在式(3.271)～式(3.275)之中了。在 $J=1/2$ 旗下，对角元的内容应当包括 E_{av} 式(3.237)，未满支层两两电子间库仑相互作用中 E_{av} 以外的部分式(3.238)～式(3.241)、式(3.245)，以及旋轨相互作用对角元式(3.256)、(3.261)、(3.265)、(3.268)、(3.270)。观察式(3.271)～式(3.275)，我们清清楚楚地看到，造成两母态 $2p^{2}\,{}^3P$，${}^1D$ 能量分裂起因的 $F^2(2p2p)$ 项(系数分别为 $-3/25$ 和 $+3/25$)同样是在组态 $1s^2 2s^2 2p^2 3d$ 之下各 LS 耦合项能量分裂的主导因素，这就定量地印证了我们在前面第一款中给出的“原子的能量必将扎成两堆”的预判。

第三，我们在这里只是用微扰的观点解释一下(由于我们在前一分节中已经做过用微扰的方法计算能级和波函数，所以这个工作就留给对此感兴趣的读者自己做了)由对角化 5×5 子矩阵所得到的原子能级(本征能量)和能态(本征矢量)(3.287)～(3.291)。果然看到，原子的能级，以母态 $2p^{2}\,{}^3P$，${}^1D$ 为分野扎成两堆，这就不用说了。现在要说的是，在母态 $2p^{2}\,{}^3P$ 旗下，$({}^3P)\,{}^2P_{1/2}$、$({}^3P)\,{}^4P_{1/2}$、$({}^3P)\,{}^4D_{1/2}$ 三项的混合都很明显；而在母态 $2p^{2}\,{}^1D$ 旗下，$({}^1D)\,{}^2S_{1/2}$、$({}^1D)\,{}^2P_{1/2}$ 两项的混合却很微弱，不仅如此，而且常常比它们同 $({}^3P)\,{}^{2S+1}L_{1/2}$ 各项的混合还弱。这是为什么？原因很简单，就是因为这两块砖之间的水泥没了，它们之间的微弱联系得靠其他有水泥强固联系的砖块之间的挤压来维持，这就是我们在前一分节中谈到的“间接相互作用”：由式(3.277) $H_{13}=H_{31}=\langle({}^1D)\,{}^2S_{1/2}|H_{2p}^{so}|({}^1D)\,{}^2P_{1/2}\rangle=0$ 可知，这两项之间是不可能有直接的相互作用的，微扰方法已经计算不出它们之间有任何相互作用的可能；对角化 5×5 子矩阵算出的它们间的微弱联系完全是经由间接的途径实现的，这就难怪它们两项间的混合比它们同 $({}^3P)\,{}^{2S+1}L_{1/2}$ 各项的

混合还弱了。至此，也许剩下唯一值得一提的问题是：在原子能态 Ψ_1,Ψ_2,Ψ_3 中，$|(^3P)^2P_{1/2}\rangle$、$|(^3P)^4P_{1/2}\rangle$、$|(^3P)^4D_{1/2}\rangle$ 三个基函数的混合都那么显著，用微扰论能解释吗？当然能。在一级微扰波函数

$$\left\{\psi_n^{(1)} = \sum_{p\neq n} \frac{\langle \psi_p^{(0)} \mid W \mid \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_p^{(0)}} \mid \psi_p^{(0)} \rangle\right\}$$

中混入基函数 $|\psi_p^{(0)}\rangle$ 前边系数绝对值的大小取决于该系数分子和分母两个因素，正因为 $E[(^3P)^2P_{1/2}]$，$E[(^3P)^4P_{1/2}]$，$E[(^3P)^4D_{1/2}]$ 三者是扎成一堆的，所以系数中的分母很小（注意，在我们所取的有效数字下，输入给 5×5 子矩阵的

$$E[(^3P)^2P_{1/2}]=E[(^3P)^4P_{1/2}]=-53.938$$

因此相应的分母已经小得没办法用微扰方法算了），于是尽管分子只不过是绝对值很小的微扰矩阵元，基函数混合显著的事实仍然可以用微扰论的观点加以解释。

026　电子相关，组态相互作用

电子相关，这是一个人们早就了解但迄今仍然构成挑战的非相对论原子多体理论中的重大课题，因此仍是当代原子结构理论中的前沿课题。全世界的人们围攻这个堡垒已近百年，现在看来，仍然难以预料这座堡垒到什么时候才能被彻底攻破。中国的科学青年们，有志于此乎？

正因为这是一个百年难题，所以任何一部以原子结构为题的著作都在讨论它；其中，也不乏关于此论题的专著（不妨参阅文献[16]～[19]）。在这种情势下，本书怎么写这个题目，作者的确很费思量：首先，不能抄袭前人已经说过千百遍的东西，那样就从根本上失去了写作本书的意义；再者，一定要把它的缘起、基础集中彻底地弄明白，只有这样，才能指望本书对读者有点儿用处；注意到，这又是一个亟待新的思想、新的方法竞相涌现的前沿领域，作者期待着新人在这个领域中有所建树，不想让他们刚上来就陷入别人已经搭好的框子中，去跟着人家亦步亦趋地处理那里的技术细节（因为那是不会有大的发展），所以本书在这个课题上只谈作者对所涉及的一些命题的体会，不对任何一个具体的现存方法做展开讨论。在此之前，为了消除在下面的讨论中出现歧义的危险，我们必须在这里把与此题目有关的一个问题提取出来先行消化掉。

026-1　狭义与广义的电子相关

由于历史沿革和概念本身的延展性，“电子相关”这一概念也与原子物理当中其他某些概念一样，存在着广义与狭义之分。狭义的电子相关单指这样一个事实：由于在两个电子之间存在着相互排斥的库仑力，而且它们相距越近，斥力越

大，所以它们并没有可能共处于空间的同一位置上（不管它们的第四坐标 s_z 是否相同）；进而，由于电子旋轨函数是空间坐标的连续函数，它们彼此紧邻的可能性也很小。所以，有人曾形象地把这个事实称为“库仑洞”（Coulomb hole：可能西方人认为，只要有了洞，别人就进不来了吧），即在每个电子“经典”半径（那是很小的：$r_c \approx 2.8 \times 10^{-15}$ m，比第一玻尔轨道半径 $a_0 \approx 0.53 \times 10^{-10}$ m 小了 5 个数量级）的周围，就好像都裹了一层钢壳（它的厚度，并不是物理所关心的）一样，别的电子是进不来的。这就是电子相关的狭义概念（这是多么朴素简单的事儿啊！），所以狭义的电子相关也被称为电子的库仑相关。广义的电子相关，是把我们在本书中早就已经交待清楚了的、由于作为一类费米子（$s \equiv 1/2$）的电子的全同性所引发的（并不是由于任何力的作用）、只选择性地存在于第四坐标 s_z 相同的电子之间的“彼此躲开”的效应（即电子的费米相关）也包括了进来。与库仑洞相对应，有人也把这个事实称为“费米洞”（Fermi hole）。于是，广义的电子相关就被合称为“两洞效应”。看了本书的读者，已经能够体会到，我们是选择了电子相关的狭义概念。为什么做出了这种选择呢？其实，并没有别的道理，只是想把已经完全解决了的问题和尚未解决得很好的问题两者严格地区分开来罢了。有了 Slater 行列式，费米洞的问题已经解决了；可是，人们紧紧盯着库仑洞已经若许年，做出的成绩却仍然不能让人释怀。所以，在规定了电子相关的狭义概念之后，再说起话来就简单明快了。

026-2　电子相关成为一个难题的缘起

我们能够揣测到，读者看了前文之后，非常可能已经堕入五里雾中，是越读越糊涂了。他们可能一直在想：“那个库仑洞听起来不过是一件非常朴素自然的事儿呀，怎么让你‘忽悠’得这么大呢？”

为了揭开这个谜底，我们不得不“打破砂锅问到底”地一直追问：你手里的原子波函数到底是从哪儿来的？下面，就让我们学着爱因斯坦在他的“狭义与广义相对论浅说”[48]中的做法，采用自问自答的方式进行辩论，请读者冷眼旁观并自行得出结论。

“请问，你在表 3-2 中列出的数据是怎么得出来的呀？”

“由已知的电子旋轨函数中的径向函数通过积分算出来的。”

“你的‘径向函数’又是怎么得到的呀？”

“用自洽场迭代的方法，求解了 Hartree-Fock 方程组，它们自然就自己一个个乖乖地蹦跶出来为我所用了。”

“你果然有手段！但我有一事不明……”

“请讲。”

“看来，你那个‘Hartree-Fock 方程组’可真是一件宝贝，它就好像一个魔术师

那样从空无一物硬是给你把一整套径向函数抖了出来,是这样吗?”

“那是！神奇吧?”

“这件宝贝是哪位大仙赐给你的?”

“告诉你吧,其实,他也不是直接赐给我的,他是教给我了一个手段。只要有了这个手段,HF 方程组就不难得到!”

“唉呀,那个手段就更厉害了！它岂不成了造物主了吗?”

“差不多吧,整个物理乾坤几乎都……”

“能包了起来,像孙猴子碰到的那个种人参果儿的大仙的袖子一样,是吗?”

“你学过‘理论力学’吗? 或者叫‘分析力学’的那个?”

“学过呀,怎么的?”

“学过就好说话了。那么,还记得变分原理吗?”

“记得呀。不就是导致力学中的最小作用量原理和光学中的费尔马原理的那个变分原理吗? 一个原理就生出了两个原理,那可真是个普遍原理呀!”

“不错呀,你也算是有了半仙之体了!”

“不敢当,皮毛而已。”

“告诉你吧,我的 HF 方程组也是由它导出的。”

“啊,原来如此。可是……”

“你还有什么‘可是’?”

“可是,我听说变分原理下的实际操作也分条件变分和(几乎)无条件变分两种。”

“你说对了。那位大仙就告诉我,为了保证所有旋轨函数间的正交归一性,就要通过加入拉格朗日待定乘子的途径,对组态平均能量表达式做条件变分……”

“等等,你说的条件变分,我听懂了。但是,什么叫组态呀?”

“嘿,你的物理基础还算可以;大概因为你不是我们这个专业里的虫儿,怎么连什么叫组态也不知道?”

“孤陋寡闻,实在不好意思,愿达人教我。”

“你看吧,原子是不是由一个原子核和若干个电子组成的?”

“是。若有两个原子核,那就是分子了。嘻嘻……”

“严肃点儿,别打岔！不然就不和你说了!”

“对不起,开个玩笑,愿洗耳恭听。”

“由于原子核的质量很大,因而可以把它想象成是不动的,若再不关心它的内部结构的话,那么整个儿原子的状态其实就是核外电子们的状态,对吗?”

“说得对,滴水不漏!”

“但是,注意到,原子中的每个电子就像氢原子中那个电子一样,用 4 个量子数就正好可以形成一个力学量的完全集$\{nlm_lm_s\}$,对应于它的 4 个坐标$\{r,\theta,\phi;$

s_z}，去完备地描写它们的状态；在考虑到它们之间的耦合之后，将好量子数 nl 冠以各个电子的头上，这就生成了电子组态呀！组态，组态，就是用电子的组合之态来表示整个儿原子的状态嘛！”

“承蒙谆谆教诲。但是……”

“你这个人怎么那么多‘可是’、‘但是’？你肚子里还有什么花花肠子？”

“我心里还是犯嘀咕……”

“你还有什么可‘嘀咕’的？”

“我是把你的条件变分和你的组态放在一起‘嘀咕’的。顺便说一句，你的那个提法，‘用电子的组合之态来表示整个儿原子的状态’，听起来也有点儿玄乎，很有些望文生义之嫌，让人很不舒服。”

“这两个玩意儿有什么蹊跷吗？”

“你想想啊：变分原理中有一条很要紧……”

“什么？”

“条件卡得越紧，变出的结果越差，就是说，离客观实际越远！”

“啊……”

“问题在于，你怎么知道‘用电子的组合之态来表示整个儿原子的状态’就是那么天经地义的呀？是那位大仙教你的吗？”

“那倒不是。是我自己这样看的。有什么错吗？”

“我在想，电子间的耦合，也就是相互作用吧，只是取消了那两个磁量子数的‘好’性了吗？由于在相互作用下单个电子受到来自对方的力和力矩一般都不会为零，那么(nl)仍能独善其身继续‘好’下去吗？”

“可是……”

“你怎么也‘可是’起来了？”

“不是让你传染了吗？不是有‘中心场’吗？”

“‘中心场’的后面不是还有个‘近似’吗？重要的是，依我看，原子体系中的中心场近似还不怎么大好！”

“人家……”

“是啊，人家都在这么做，是吧？可是，人家这么做时，可都是一边儿做着一边儿并不满意这种做法呀！所以，他们才又搞出了多组态混合或组态相互作用来呀！”

“我求求你，最好别这样转来转去地忽悠我。你的本意到底是什么？”

“我在想，你跟那位大仙学艺的时候很可能心太急了，学术未成，就屁颠儿屁颠儿地急着下山了！”

“怎么讲？学了不就是为了赶快拿来用吗？”

“心情可嘉！但你学得的那套招法正是有点儿不敷所用。”

“什么‘不敷所用’？文绉绉的，就是不够用的意思吗？”

“正是。”

“没毛病呀！你关心什么原子或离子某组态下的什么能级，就再也不用你管了，我保证把数儿清清楚楚地交给你，要什么精度的？双精度？四精度？……”

“连同你的‘四精度’，也更没有什么用！”

“怎么没用呢？理论计算不就是要精准吗？”

“物理不准，算术精了，能有什么用？那岂不是自欺欺人！”

“你这人说话可是有点儿难听，我是把脑袋里的东西全掏出来亮给你了……”

“承情，承情！正因为如此，我才要有所回报，犯颜直抒胸臆的。”

“好啊，今天你有什么话就全都‘直抒’吧。”

“第一条，我看你的脑袋就得换一换了。”

“换什么？怎么换？”

“换得复杂一点儿，全面一点儿，深入一点儿，自主一点儿。”

“愿闻其详。”

“世上本来就没有什么神仙皇帝，也就没有什么圣经。一切真理都是相对的。真理的相对性，既来源于世上万物本身的运动和变化，也来自于人类对于客观世界认识的不可穷尽性。回想在 19 世纪末叶到 20 世纪初的时候，有多少巨匠能人都宣布了‘世界尽在我的心中’啊！乐极生悲，正当此时，就有‘两块乌云’，后人称之为‘量子论’和‘相对论’的乌云，泰山压顶般地正向他们袭来，于是那些人都成了他们那个时代‘大浪淘沙’的牺牲品。前车不远，后车可鉴。后来人都应引为教训……”

“可是，我并没有自以为……”

“那就更要不得了！既然人家都不认为自己的玩意儿是什么‘圣经’，那么你凭什么把从人家那里学来的‘一得之功’、‘一孔之见’看得那么完美呢？”

“……我有吗？”

“譬如讲，那个‘组态’。其实，组态本身就是前人面对原子多体问题时被逼无奈的一个选择！”

“怎么讲？”

“就以两电子原子为例，人家早就知道：如果运用变分原理，理想的选择应该是，首先把原子波函数写成 $\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ 的形式。你看，这种写法根本就没有把原子状态人为地分解成单个儿电子状态的任何数学组合形式，更别提你那种很特殊的‘组态’形式了。”

“$\vec{r}_i$ 仍表示电子的 4 个坐标，是吗？”

“是。”

“那么，$\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ 有什么‘理想的’呢？”

“因为这样写没有对两电子原子波函数人为地、先入为主地置入任何限制……”

“啊，对了，条件越少，变分越好；没有限制，结果绝佳！对吗？”

“对。”

“那么，比如，原子状态在电子坐标交换操作下的反对称性怎么体现呢？”

“此易事耳！令 $\Psi(\vec{r}_2,\vec{r}_1)=-\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ 即可。”

“好！可是，那不也等于加上一个条件了吗？”

“按老话儿说，这是‘上帝’在创世纪时给多电子体系设计好了的‘条件’，并不是人们硬加上的；按现在的话儿说，这是多电子体系必有的自然条件。它所反映的是自然的实际，而不是人为的限制。”

“可是，你这个 $\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$，就像个刺猬那样，抱着都扎手，更甭提去吃了！”

“你还别这么说，在一维情况下，我还真试了试……”

“结果怎样？”

“我根本就没设想它能怎么样！只不过想看看变分的形式流程能不能贯彻下来而已。因为一维的情形太特殊、太不实际了，由此得出的电子相关效应必将是扭曲的，没有普遍意义的。不过，有一点，却是确定无疑的，……”

“那就是，所得到的一维两电子原子能量比可能设想出来的任何形式的波函数下的能量都要低，是吗？”

“正是。”

“光凭这个，就已经很有意思了。”

“这个结论，即使不做，也是能够预判的呀！”

“但是，你的这个尝试毕竟走通了‘变分的形式流程’，不是吗？”

“那倒是。……”

“那你还犹豫什么？赶快扩大战果呀！”

“需要计算机很大的内存和大量机时呀！”

“我还是不能明白：如果换成三维空间，做一轮变分是很耗时，但只要变分成功后，你的手里就一切都会有的，‘面包会有的’，‘牛奶也会有的’……嘻嘻”

“我哪是在做你说的那种定态的事儿啊，我是在做强激光辐照下原子状态的时间演化。”

“唉呀我的妈呀，那可麻烦了！整个哈密顿量里又增加了一个光场与原子的相互作用项不说，要命的是，因此就需要在每个很小的时间间隔里做一次原子状态的重置啊！可是，既然激光场特强，原子本身是不是反倒就可以用一些较为简单的模型加以处理呢？”

“这个想法不无道理；可是，‘流水落花春去也’，那个时期已经过去了，人们已经差不多把‘简单的模型’能干的事扫荡干净了！眼下，再那样干，已经没人理你了。”

“万能的主啊……形势是太逼人了。但这也是好事，至少说明你们强场里的虫儿也关心传统原子结构里边儿的事儿……”

“岂止是关心，简直就是操心、揪心。我现在算是领教了，在强场里滚了一圈儿，事到如今，很多事情又回到了传统领域中来了。所以，才来向你这个原子结构专家请教啊。”

“别胡扯！我已经是服了你了。咱们已经扯远了，还是回到传统的‘原子结构’里来吧。”

“好，我此行正是为此。让我们重新结起刚才的话头……”

“刚才你说到，组态，其实是那个时代的人们面对原子多体问题时的‘被逼无奈的一个选择’。”

“是。你看，与 $\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ 相比，迄今仍很通行的积函数 $\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)$ 或较好的行列式函数 $\begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2) \\ \varphi_2(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2) \end{vmatrix}$ 在数学形式上对 Ψ 强加了多么厉害的限制啊？”

“让我们一起清点一下，这些限制都是些什么？”

“首先，就是将两个电子的坐标断然分开了。非常显眼的，就是在那些函数中，连很该有的变量 r_{12} 都不见踪影了：试想，当 $r_{12}\to 0$ 时，应有 $\Psi\to 0$ 啊！只有这样，才能物理地刻画‘Coulomb hole’啊！所以有人不无挖苦地统称那种原子波函数的人为设置为‘独立粒子模型’（independent particle model，IPM）。在 IPM 之下，电子相关效应是被全然抹杀了。”

“茅塞顿开！不过，这个电子相关效应的影响量未必很大吧？”

“那就得看你在面对什么对象了：如果你只对原子的能量感兴趣，并且那里实际的能级间隔很大，人家用户对你算得的能量的准度要求又很低，你在 IPM 之下干出的活儿还能勉强凑合。”

“嗬，为什么加了那么多条件？每项条件后面都有些什么猫儿腻？”

“第一，原子的能量，是个‘大肚弥勒佛’，它对劣质波函数是最能容忍的。因为变分本身都是对能量泛函进行的。在‘锅底’邻域，即使波函数差出老远，能量的差别也不会太大；可是，当人家一旦也要求你提供能量以外的其他物理信息，比如辐射跃迁几率时，你在 IPM 之下算得的数据可就惨了，千万别拿去糊弄人家，因为那是很考验波函数准度的场合。第二，能量的电子相关效应可被看成是 IPM 基础上的二级微扰，所以居于分母的零级能差越大，则微扰效应越小。第三，别以为你算得的原子总能量值与好的实验值或人家的精算值能符合上那么几位就是准的了，因为原子的能差才是更有物理意义的。在做差之后，有时前面几位有效数字都被差掉了，你所算得能量的不准确性也就露馅儿了！所以我说还得需要人家对‘准度要求又很低’。”

“听你这么一说，什么‘中心场近似’呀，什么‘组态’呀，统统都得扔掉填沟了！”

“你又来了！开头不还在炫耀你从那个大仙那里修来的宝贝吗？”

“那不是你说的‘一孔之见’吗？”

“所以我才说你的脑袋得变一变呐！你这个急屁股猴子，机灵鬼儿似的，一捅就犯，是你的优点；但是，也该逐渐学会全面地看问题了。看事不全面，源于视野不开阔。你也不想想，为什么电子相关了近百年，迄今人们还在苦苦求索？”

“为什么？”

“因为‘左右为难’。”

“愿闻其详。”

“左吧，一个 $\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$已经能把人折腾个半死；遥望 $\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_n)$，此路又将何其漫漫，何其修远！右吧，‘中心场近似’呀，‘组态’呀这些东西不改改，谁还理睬你呢？”

“你不是说，这是一个近百年的难题吗？前人都是怎么搞的？”

“教你的大仙没说过吗？”

“他刚刚说了一嘴，有一个叫什么 Hylleraas 的。可是，我当时哪有心思听他讲故事呀？拍拍屁股就一溜烟儿跑下山来干活儿了。”

“真可惜了。那个 Hylleraas 可是一个挺了不起的人物儿，他最重要的贡献正是把 r_{12}作为一个独立变量放进了待变分求解的氦原子波函数里边儿去了，由它变分得到的氦原子基态能量和波函数今天看来仍十分准确。他当时的结果一发表，就再也没有什么人怀疑量子力学了。即使到了今天，仍然有人按照他的路子干事儿呐！”

“还有什么能人的活计可以让我脑袋开开窍？”

“听说过超球坐标的手段吗？”

“没有。说来听听。”

“有位华人在美学者，叫林启东(C D Lin)的，搞出个超球坐标(hyperspherical coordinates)方法，分析电子相关也很有特色……”

“还有吗？”

“有啊，都将近百年了，人家也不是光吃饭的……”

“等等，我脑袋里蹦出了一个问题，怎么你说的这些办法在一般教材里都没有啊？”

“是啊！这也正是我刚想说的。这些办法，好是好，就是现在看来还只能在少电子原子的圈子里边儿徘徊，难以推广到多电子原子。所以，在有的书中即使提到它们，也不是书的主线。也就是说，由于它们在实战中难以普遍使用，所以还不能成为原子结构的主流理论。”

"它们难以推广,无非是说,实际做起来太复杂了。但不论是 Hylleraas 的 r_{12},还是林启东的超球坐标,毕竟都还是数学有型的;那你们正在实验的 $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$就更没谱儿了,做起来岂不要更加复杂?"

"说得对!我们这个实验的目的,根本没有设想,将来有朝一日,它会成为原子结构的主流理论。至于你说 $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$没谱儿,可真是说到点子上了。你想想,变分波函数的任何数学有型性,都是人脑设计的产物,都应归入人为限制的范畴,因而正是我们想要排除的。我们实验的第一个目的,就是要看看,对于'没谱儿'的 $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$而言,变分流程可否贯彻到底。"

"说得好,有道理。那么,咱们还是回到主题上来:你认为,什么才是当前处理电子相关的主流理论。"

"历史证明,一些人出于对自己工作的偏爱(这也无可厚非),总是很想宣布,自己走通的那条路完全能够取代什么什么而成为处理电子相关的主流理论……可是,若干年过去后,那条路不但没能取代人家,自己的门前反倒日趋冷落。所以,依我看,主流理论必须具有他特定的品格:一是必须具有坚实的理论基础,二是必须具有宽广的适用性和实用性。"

"那么,谁可当之?"

"迄今为止,还当首推'多组态混合'或称'组态相互作用'。"

"请先论它的理论基础。"

"组态相互作用的理论基础简单而朴素,但同样不容置疑。它的逻辑,从中心场近似起步。若暂将原子中的每个电子都看成是在核静电势场和其他电子的球平均静电势场中运动的话,那么,作用到它身上的场的性质便是球对称的中心场(尽管不再是形如$\propto r^{-1}$的库仑场了);于是,整个儿原子哈密顿量就被近似为单个电子哈密顿量的和。这样,只受控于单个电子哈密顿量的各个电子波函数就再也感受不到其他电子的动力学即时位置对它的应有影响了,这就是人们总说中心场近似和独立粒子模型是一回事儿的原因。再看中心场近似所引发的一个概念是什么?正是'电子组态'!因为只有将原子本来的哈密顿量作了中心场近似之后,每个电子的势能函数才是球对称的;而只有电子的势能函数是球对称的,电子的轨道角动量才能是守恒的,于是才有可能将一个确定的 l 值戴在一个电子的头上。当原子中所有的电子都如此这般地被戴上了确定的 l 值之后,你的确定的单一的组态也就生成了。上述一环环的逻辑是紧紧地扣死了的,只要其中有一环被打破,全部事情就都改观了!'多组态混合'或'组态相互作用'的概念正是在最要害的部位一举冲破了独立粒子模型的牢笼,不再先验地认为原子的本征状态是由一个确定的组态来表征的,而是如实地认为,(既然每个电子的轨道角动量都并不守恒)原子的本征状态完全可以而且应该由不同的组态混合而成。由于上述逻辑是环环相扣的,最后的结语就是,原子本征状态的多组态混合表示也就必将与回收

中心场近似扔掉的电子间的动力学相关。”

“好，这个‘回收’说的精彩！整个儿论述虽然啰嗦了些，但还是很雄辩的。这次我是彻底弄懂了。不管是为了反映费米洞也好，还是为了反映库仑洞也好，事情最终都要聚焦在波函数的头上。譬如，没有波函数的行列式形式，就反映不了费米洞；没有 Hylleraas 的，林启东的，你们正在做的，组态混合的等等所有不同形式的对于单组态形式波函数的离经叛道，就反映不了库仑洞。波函数的设计之所以成了问题的焦点，正是因为变分原理的运用就是把原子的总能量作为原子波函数的泛函，通过变动波函数来使总能量达到最低。那么，若把波函数的变动范围仅仅限定在单组态形式的狭小范围内，那么所得到的总能量也就只能是波函数在这个狭小范围内变动的前提下可能达到的最低；一旦放开了这个限制，波函数的变动范围更大了，作为它的泛函的总能量也就可能找到更低的值。这就是变分同时取得能量与波函数双优化的过程。对不对？”

“阿弥陀佛，善哉，善哉！孺子真可教也！”

“那么，什么是组态相互作用方法的‘宽广的适用性和实用性’呢？”

“通观迄今为止所有处理电子相关的理论方法，还是组态相互作用比较不怕原子中电子个数的增加。虽然当碰到一些场合时，需要用很多个组态混合起来刻画一个原子的（能量）本征态，但与 $\Psi(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_n)$ 形式或其他类似形式的波函数相比，在当前计算机能力的制约之下，还是这个方法比较容易有弹性地将计算规模控制在力所能及的范围之内。”

“由适用性和实用性又引出了一个‘弹性’，它又有什么玄机呢？”

“应当有这样一问。在电子相关面前，要想免遭顿兵于这个坚城之下之苦，或者说，要想取代现行的组态相互作用而成为未来处理电子相关的理论主流，依我看，方法的‘弹性’恐怕是异常重要的。总结前人的经验，想一想他们那样好的想法和方案，为什么迄今难成理论主流？要害就在于那些方法没有或少有弹性：不管是面对什么原子，也不管是在该原子的哪个能量区间，理论的基本面貌总是一成不变的。这样，一旦情况复杂化了（比如，电子个数增加了），它对计算机的索求立刻就变得不现实了。”

“那么，组态相互作用好在哪里呢？”

“组态相互作用就不然了。加入多少个组态，加入哪些组态都受控于人。人们可以兼顾原子对象的实际、用户对准度的要求以及实有计算机的能力等因素，物理地、可验证地筛选混入的组态应有多少，应是哪些。所以我说它有足够的弹性。”

“于是，当前还没有什么理论方法能够取代组态相互作用而成为处理电子相关的主流理论。对吗？”

“我看是这样。”

“那我们把组态相互作用用好就是了!”

“大江东去,浪淘尽……”

“嗬,还想吟唱什么?”

“路漫漫其修远兮,吾将上下而求索。……”

026-3　原子能态的多组态混合表示与相应的一些理论方法

我们相信,读者旁听了在上一分节中的虚拟论辩之后,对于电子相关及其主流理论,原子能态的多组态混合表示,已经会有自己独立的判断。

从本书的开篇伊始,作者一直想向读者交待的物理研究的一个基本要点就是理论的“相对真理性”即所有理论都逃不开的“近似”属性。譬如,迄今我们一直说,孤立原子的 J 和 π 都是好量子数。其实,连这种说法也是近似的:当需要考虑核磁矩时,J 就不再那么“好”了。物理的几乎所有事情都由体系的哈密顿量管着,除了动能之外,哈密顿量的其余部分全是各种不同性质的相互作用势能,所以本书开宗明义就把“相互作用”作为物理世界的主宰单独地提出来亮明了它的身份。如果这种世界观已经在人们的头脑中普遍扎根,那么,有朝一日有人说:“其实,即使没有外场,原子的宇称 π 也未必是好量子数”时[49],我就相信,人们也不会惊慌失措,他们肯定会去寻找在孤立的原子之内还有没有过去一直忽略掉了的类似 Stark 形式的相互作用的(事实上,这种“寻找”一直追溯到了电子与核子间的弱电相互作用(electroweak interaction))。坦白地讲,本书的行文之所以在一些地方显得啰嗦,在很大程度上是背了这个包袱的。因为本书的基本内容是建立在哈密顿量(1.23)基础之上的,由此发端,得出的结论也就只是在该哈密顿量的统治之下才有效的;一旦跨出了这道门槛儿,一切结论性的东西就都得重新审查了。在此泛论一下所有理论的“近似”属性,作者的意图就是想同读者在思想和语言上都能进一步取得一致。依作者看来,世上并没有非近似的理论,这就是人类对于客观世界认识的不可穷尽性,这就是真理的相对性。在同时看到了理论与客观世界在地球上的平行发展之后,我们就既没有任何理由因为看到了理论的近似性而轻视它,也没有任何理由因为看不到理论的近似性而把它永远奉为圣经。其实,近似是物理学的精髓,是物理学的本质。如果不做任何近似,比如说,难道让我们还得永远拖着引力场(见 004)去讨论原子事件吗? 物理学规律的原始创新都是源于发现了某种一直被人们漠视了的相互作用或者纠正了人们某种并没有任何实验基础的先验的观念之后结出的硕果,而物理学理论方法的原始创新则要体现在新方法一定能更加简单明快地(近似地)处理好大家公认为重要的相互作用所引发的某种效应。用这个标准来评价“原子能态的多组态混合表示”,作者认为,虽然若将它作为非相对论多电子原子结构的一种精算方法,还不能尽如人意,但就其广泛的适用性和实用性而论,仍非现存的其他方法可比而独居当前理论方法的主

流地位。那么,到底是什么品格使它能够如此呢?依作者看来,还得归功于它具有强大的物理张力和物理透明性:在观念形态上,迄今几乎所有其他处理电子相关的理论方法,无一不在某种程度上借鉴或借用组态相互作用的思想和语言。比如,本书没有提到的多体微扰理论(many-body perturbation theory,MBPT,参见文献[50]),就是一个很典型的例子:在根本观念上,MBPT 虽然并没有提出组态相互作用(CI)以外的新东西,但是它却(层次鲜明地)较好地解决了 CI(由于作者并不重视组态相互作用与多组态混合表示之间在技术细节上的差别,所以在这里两者是混用的)在实用中的一个重要的先决性问题,即在组态混合(原则上那是一个无穷集)中如何选出对于目标能级而言影响量较大的那些组态来。为此,它借用了理论核物理研究中丰富的概念和手段,发展出了一套较严谨的物理—数学—图示(Feynman-like diagrams or Goldstone diagrams)体系,成为处理和分析电子相关相当准确的精算方法[51]。最后,我们应该说一说多通道量子亏损理论(multichannel quantum-defect theory,MQDT,参见文献[52])。这一理论方法的由来应该追溯到 1961 年 Fano 发表的一篇文章 *Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts*[53]。为了成就这篇文章,他经历了 1/4 世纪的苦心探索[54]。我建议,我们今天的学生们都来读一读这篇华章。文章一开头,就直奔主题:“The effects of configuration interaction are particularly conspicuous at energy levels above the lowest ionization threshold,where states of different configurations coincide in energy exactly since at least some of them belong to a continuous spectrum. The mixing of a configuration belonging to a discrete spectrum with continuous spectrum configurations gives rise to the phenomenon of autoionization. The exact coincidence of the energies of different configurations makes the ordinary perturbation theory inadequate, so that special procedures are required for the treatment of autoionization and of related phenomena.”读了这篇文章的标题和这段精彩的引言之后,我们至少可以窥视到 MQDT 方法如下几个方面的性质:第一,它是在原子的特殊能域(电离限附近)的特殊形式的 CI 方法;第二,在此能域,由于能级间隔很小,CI 将是最强的;第三,在第一电离限以上,存在着束缚组态与连续组态间的相互作用。在两类组态之间,由于存在着能量精确相等的可能,就有发生无辐射跃迁的几率,这就是在该能域非常典型的自电离(及其逆过程,双电子复合,)现象出现的根源;第四,当两个未扰状态的能量精确相等时,普通的微扰计算就将失效(因为能量二级微扰表达式中的分母为零),于是呼吁新的方法加以处理;第五,新的方法就是把传统的原子结构理论与原子碰撞理论(请特别注意此文标题上的“Phase Shifts”)在该能域中对接起来;第六,注意到此文以后的持续发展(参见文献[52]),MQDT 在 Rydberg 原子(具有主量子数很大的单电子高激发态的多电子原子)与外部电磁场(在当时的实验室可以制备的

强度上)相互作用的研究中,取得了一系列重要成果;第七,在当前原子与强辐射场(已经不是过去实验所用较弱的静磁场或静电场了,而是很强的含时交变的电磁场)相互作用的前沿研究中,这套方法还有没有值得借鉴的价值? 在哪个结合部上能够借鉴,能够发展? 这些问题都得留给新人去回答了[55]。

027　本书结语

以上三章26节便是作者向研究生们奉献的“论理原子结构”这本小书的全部内容。作者期望,有了这本书打底,读者将会花费最少的时间迅速站到原子结构物理的前沿,开始自己创造性的科学研究生涯。在即将告别读者的此刻,作者谨把在本书中自己给出的重要东西特别提取出来与读者共论同享:

第一,明确提出“相互作用”决定论的思想(02节),并且将它贯彻全书。

第二,明确提出“有关相互作用的科学提法,大量的是它们大小的问题,而不是它们有无的问题。”进而提出“物理分析的要旨是抓住对象体系内最主要的相互作用,并且密切注视它们在不同具体条件下的消长规律及其演变结果”这一命题,并且将它作为物理分析的战略(04节)贯彻全书。

第三,将物理分析的战术总结为“看准每个事件的影响方向和影响量”,并将这一法则具体运用到诸如对于“Koopmans定理”的讨论(08-2节),关于旋轨相互作用对N原子基组态$1s^2 2s^2 2p^3$内各能级的影响(025-4节)等。

第四,给出了物理分析中一个非常重要的半定量估算方法,并由此一举发现并证明了“两电子间的各种磁相互作用的大小与有效核电荷数的3次方成正比”的定律(014节);于是,论证了这些磁相互作用和电子自旋与其自身轨道间的磁相互作用的不同,从而阐明了本书置两电子间的各种磁相互作用于不顾的道理(05节)。

第五,过细地研究了单电子原子的解析径向函数$P_{nl}(r)$:①计算发现每个径向函数均有其最可几区,该区总是处在径向函数的最外一个结点之外(012);②通过考察径向函数的一个因子,联属拉盖尔多项式,发现在角量子数l不变而主量子数n逐渐变大的过程中,径向函数的内结点位置是大体稳定的(07-10节,012节)。

第六,在中心场近似下,多电子原子中的任一电子i均可由一个旋轨函数$\varphi_i(\vec{r}_i)$来描写。注意到,由于电子感受到的中心势能函数$U_i(r_i)$并不是库仑势,所以不可能再直接通过联属拉盖尔多项式来给出旋轨函数径向因子$P_{n_i l_i}(r_i)$中主量子数n_i的定义。但本书看到,$U_i(r_i)$尽管并不会在$0\leqslant r_i<\infty$的全程上具有库仑势的性质,但在$r_i\to 0$和$r_i\to\infty$两个端区,$U_i(r_i)$却分别趋向于两个不同的(只是常数因子不同而已)库仑势极限;特别注意到,不论常数因子是多少,所有库仑势作用下的径向函数的结点数目均为$n-l-1$,所以逼得$P_{n_i l_i}(r_i)$中的n_i-l_i-1也必

然具有函数的结点数目的意义，从而给出了描写多电子原子中任一电子旋轨函数 $\varphi_i(\vec{r}_i)$ 状态的主量子数 n_i 的定义（07-7 节）。

第七，由上述第六条，可以断言，在中心场近似下，相对于单电子原子的解析径向函数，多电子原子旋轨函数中的径向因子并不会发生颠覆性的变化。于是，本书便充分利用单电子原子径向函数的解析性质（见上述第五条），定性乃至半定量地解释了多电子原子结构中的许多物理。

第八，从探究 Hartree 的思维逻辑出发，在方法论的高度上开掘自洽场迭代方法的普遍原理和美学价值，期望探寻原创性的思维结构（08 节）。

第九，从探究 Racah 的思维逻辑出发，在方法论的高度上开掘 Racah 代数中的非凡智慧，期望探寻原创性的思维结构（024 节，尤其是 024-12 节）。

第十，在中心场近似下，具体运用 Racah 代数，“真枪实弹”地笔算了氮原子基组态和一个激发组态的能级结构（025-4 节，025-5 节），展示了轻原子结构的一般特征，物理地解释了其中呈现出的各种现象。在计算机软件大行其道的当今，读者已经很难找到类似的工作了。考虑到未来从事理论研究的新一代科学青年仍然亟需练就必备的计算技能，所以本书不惜耗用大量的笔墨地给出了所有计算过程的细节。作者相信，经由 024 节和 025 两节扎实训练后的学生若再读起有关原子结构物理的当前文献来，就不会在基础数学方面感到困惑了。

第十一，对于“电子相关”，本书采取了一种很特别的态度：从开篇伊始（04 节），在全然没有触碰原子物理的前提下，本书在泛论原子与太阳系差别的时候就已经突出地提到了它；从此以后，本书就从未停止对于它产生的由来和导致后果的讨论；最后，又是以集中纵论它的前因后果及现存处理它的各种理论方法来结束了本书。作者采取这种态度的用意就是想尽办法明确而强调地告诉读者：处理“电子相关”的课题并未完结，期望新人能够独辟蹊径、不要一开始就陷入旧有的巢臼中去。

参 考 文 献

[1] 朗道,栗弗席茨．量子力学．北京:高等教育出版社,1980

[2] Dirac P A M. Proc. Roy. Soc. ,1928,A117:610;A118:351

[3] Darwin C G. Proc. Roy. Soc. ,1928,A118:654

[4] Anderson C D. Phys. Rev. ,1933,43:491

[5] Breit G. Phys. Rev. ,1929,34:53;1932,39:616

[6] Bethe H A, Salpeter E E. Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms. Berlin: Springer-Verlag,1957

[7] Condon E U,Shortley G H. The Theory of Atomic Spectra. London:Cambridge University Press,1935

[8] Slater J C. Quantum Theory of Atomic Structure. New York:McGraw-Hill,1960

[9] Cowan R D. The Theory of Atomic Structure and Spectra. Berkeley:University of California Press,1981

[10] Oppenheimer J R. Phys. Rev. ,1930,35:461

[11] Breit G. Phys. Rev. ,1930,36:383

[12] Trees R E. Phys. Rev. ,1951,82:683

[13] Innes F R. Phys. Rev. ,1953,91:31

[14] Racah G. Phys. Rev. ,1952,85:381

[15] Ufford C W,Callen H B. Phys. Rev. ,1958,110:1352

[16] Hylleraas E A. Z. Physik,1939,54:347

[17] Hylleraas E A,Midtdal J. Phys. Rev. ,1958,109:1013

[18] Fano U. Rep. Prog. Phys. ,1983,46:97

[19] Lin C D. Phys. Rev. Lett. ,1983,51:1348

[20] Slater J C. Phys. Rev. ,1929,34:1293

[21] Hughes D S,Eckart C. Phys. Rev. ,1930,36:694

[22] Bartlett Jr J H,Gibbons Jr J J. Phys. Rev. ,1933,44:538

[23] Uhlenbeck G E,Goudsmit S. Naturwiss. ,1925,13:953;Nature,1926,117:264

[24] 杨福家．原子物理学(第二版)．北京:高等教育出版社,1990:207

[25] Hartree D R. The Calculation of Atomic Structures. New York:John Wiley,1957

[26] March N H. Self-Consistent Fields in Atoms. Oxford:Pergamon,1975

[27] Fischer C F. The Hartree-Fock Method for Atoms. New York:John Wiley,1977

[28] Cowan R D. The Theory of Atomic Structure and Spectra. Berkeley:University of California Press,1981

[29] Racah G. Phys. Rev. ,1942,62:460

[30] Hartree D R. The Calculation of Atomic Structures. New York:John Wiley,1957
[31] Koopmans T. Physica,1934,1:104
[32] Rosén A,Lindgren I. Phys. Rev. ,1968,176:114
[33] Thomas L H. Proc. Cambridge Phil. Soc. ,1927,23:542;Fermi E. Atti accad. Lincei,1927,6:602;Physik Z,1928,48:73
[34] Cowan R D. The Theory of Atomic Structure and Spectra. Berkeley:University of California Press,1981,7-6:185
[35] Numerov R. Publ. Observ. Central Astrophys. Russ. ,1933,2:188
[36] Cowan R D. The Theory of Atomic Structure and Spectra. Berkeley:University of California Press,1981:70
[37] Darwin C G. Proc. Roy. Soc. ,1928,120:621
[38] Wilkinson J H. The Algebraic Eigenvalue Problem. Oxford:Clarendon Press,1965:290; Stewart G W. Introduction to Matrix Computation. New York: Academic Press,1973
[39] Racah G. Phys. Rev. ,1943,63:367
[40] Racah G. Phys. Rev. ,1949,76:1352;Nielson C W,Koster G F. Spectroscopic Coefficients for the p^n, d^n, and f^n Configurations. The M. I. T. Press, Cambridge, Mass. ,1963
[41] Cowan R D. J. Opt. Soc. Am. ,1968,58:808
[42] Racah G. Phys. Rev. ,1942,62:438;Racah G. Phys. Rev. ,1943,63:367;Wigner E. Z. Physik,1927,43:624;Fano U,Racah G. Irreducible Tensorial Sets. New York:Academic Press,1959
[43] Wigner E. Z. Physik,1927,43:624;Eckart C. Rev. Mod. Phys. ,1930,2:305
[44] Cowan R D. The Theory of Atomic Structure and Spectra. Berkeley:University of California Press,1981:318
[45] Cowan R D. The Theory of Atomic Structure and Spectra. Berkeley:University of California Press,1981:172
[46] Cowan R D. The Theory of Atomic Structure and Spectra. Berkeley:University of California Press,1981:321
[47] Cowan R D. The Theory of Atomic Structure and Spectra. Berkeley:University of California Press,1981:220
[48] Einstein A. Relativity The Special and The General Theory(A Popular Exposition). London:Methuen & Co. Ltd. ,1955
[49] Wood C S,Bennett S C,Cho D,et al. Science,1997,275:1759
[50] Lindgren I,Morrison J. Atomic Many-body Theory. New York:Springer-Verlag Berlin Heidelberg,1982
[51] Savukov I M. Phys. Rev. A,2004,70:042502;Derevianko A,Johnson W R,Safronova

M S, et al. Phys. Rev. Lett., 1999, 82: 3589

[52] Lu K T, Rau A R P. Phys. Rev. A, 1983, 28: 2623; Fonck R J, Roesler F L, Tracy D H, et al. Phys. Rev. Lett., 1977, 39: 1513

[53] Fano U. Phys. Rev., 1961, 124: 1866

[54] Fano U. Nuovo Cimento, 1935, 12: 156

[55] Maeda H, Gurian J H, Gallagher T F. Phys. Rev. A, 2011, 84: 063421

《现代物理基础丛书》已出版书目

（按出版时间排序）

1. 现代声学理论基础	马大猷　著	2004.03
2. 物理学家用微分几何（第二版）	侯伯元，侯伯宇　著	2004.08
3. 数学物理方程及其近似方法	程建春　编著	2004.08
4. 计算物理学	马文淦　编著	2005.05
5. 相互作用的规范理论（第二版）	戴元本　著	2005.07
6. 理论力学	张建树，等　编著	2005.08
7. 微分几何入门与广义相对论（上册・第二版）	梁灿彬，周　彬　著	2006.01
8. 物理学中的群论（第二版）	马中骐　著	2006.02
9. 辐射和光场的量子统计	曹昌祺　著	2006.03
10. 实验物理中的概率和统计（第二版）	朱永生　著	2006.04
11. 声学理论与工程应用	何　琳　等　编著	2006.05
12. 高等原子分子物理学（第二版）	徐克尊　著	2006.08
13. 大气声学（第二版）	杨训仁，陈　宇　著	2007.06
14. 输运理论（第二版）	黄祖洽　著	2008.01
15. 量子统计力学（第二版）	张先蔚　编著	2008.02
16. 凝聚态物理的格林函数理论	王怀玉　著	2008.05
17. 激光光散射谱学	张明生　著	2008.05
18. 量子非阿贝尔规范场论	曹昌祺　著	2008.07
19. 狭义相对论（第二版）	刘　辽　等　编著	2008.07
20. 经典黑洞与量子黑洞	王永久　著	2008.08
21. 路径积分与量子物理导引	侯伯元　等　著	2008.09
22. 量子光学导论	谭维翰　著	2009.01
23. 全息干涉计量——原理和方法	熊秉衡，李俊昌　编著	2009.01
24. 实验数据多元统计分析	朱永生　编著	2009.02
25. 微分几何入门与广义相对论（中册・第二版）	梁灿彬，周　彬　著	2009.03
26. 中子引发轻核反应的统计理论	张竞上　著	2009.03
27. 工程电磁理论	张善杰　著	2009.08
28. 微分几何入门与广义相对论（下册・第二版）	梁灿彬，周　彬　著	2009.08
29. 经典电动力学	曹昌祺　著	2009.08
30. 经典宇宙和量子宇宙	王永久　著	2010.04
31. 高等结构动力学（第二版）	李东旭　著	2010.09

32. 粉末衍射法测定晶体结构（第二版·上、下册）　梁敬魁　编著　2011.03
33. 量子计算与量子信息原理　Giuliano Benenti 等　著
——第一卷：基本概念　王文阁，李保文　译　2011.03
34. 近代晶体学（第二版）　张克从　著　2011.05
35. 引力理论（上、下册）　王永久　著　2011.06
36. 低温等离子体　В. М. 弗尔曼，И. М. 扎什京　编著
——等离子体的产生、工艺、问题及前景　邱励俭　译　2011.06
37. 量子物理新进展　梁九卿，韦联福　著　2011.08
38. 电磁波理论　葛德彪，魏　兵　著　2011.08
39. 激光光谱学　W. 戴姆特瑞德　著
——第 1 卷：基础理论　姬　扬　译　2012.02
40. 激光光谱学　W. 戴姆特瑞德　著
——第 2 卷：实验技术　姬　扬　译　2012.03
41. 量子光学导论（第二版）　谭维翰　著　2012.05
42. 中子衍射技术及其应用　姜传海，杨传铮　编著　2012.06
43. 凝聚态、电磁学和引力中的多值场论　H. 克莱纳特　著
姜　颖　译　2012.06
44. 反常统计动力学导论　包景东　著　2012.06
45. 实验数据分析（上册）　朱永生　著　2012.06
46. 实验数据分析（下册）　朱永生　著　2012.06
47. 有机固体物理　解士杰，等　著　2012.09
48. 磁性物理　金汉民　著　2013.01
49. 自旋电子学　翟宏如，等　编著　2013.01
50. 同步辐射光源及其应用（上册）　麦振洪，等　著　2013.03
51. 同步辐射光源及其应用（下册）　麦振洪，等　著　2013.03
52. 高等量子力学　汪克林　著　2013.03
53. 量子多体理论与运动模式动力学　王顺金　著　2013.03
54. 薄膜生长（第二版）　吴自勤，等　著　2013.03
55. 物理学中的数学方法　王怀玉　著　2013.03
56. 物理学前沿——问题与基础　王顺金　著　2013.06
57. 弯曲时空量子场论与量子宇宙学　刘　辽，黄超光　著　2013.10
58. 经典电动力学　张锡珍，张焕乔　著　2013.10
59. 内应力衍射分析　姜传海，杨传铮　编著　2013.11
60. 宇宙学基本原理　龚云贵　著　2013.11
61. B 介子物理学　肖振军　著　2013.11
62. 量子场论与重整化导论　石康杰，等　编著　2014.06

63. 粒子物理导论	杜东生，杨茂志　著	2015.01
64. 固体量子场论	史俊杰，等　著	2015.03
65. 物理学中的群论（第三版）——有限群篇	马中骐　著	2015.03
66. 中子引发轻核反应的统计理论（第二版）	张竞上　著	2015.03
67. 自旋玻璃与消息传递	周海军　著	2015.06
68. 粒子物理学导论	肖振军，吕才典　著	2015.07
69. 量子系统的辛算法	丁培柱　编著	2015.07
70. 原子分子光电离物理及实验	汪正民　著	2015.08
71. 量子场论	李灵峰　著	2015.09
72. 原子核结构	张锡珍，张焕乔　著	2015.10
73. 物理学中的群论（第三版）——李代数篇	马中骐　著	2015.10
74. 量子场论导论	姜志进　编著	2015.12
75. 高能物理实验统计分析	朱永生　著	2016.1
76. 数学物理方程及其近似方法	程建春　著	2016.6
77. 电弧等离子体炬	M. F. 朱可夫　等　编著 陈明周，邱励俭　译	2016.6
78. 现代宇宙学	Scott Dodelson　著 张同杰，于浩然　译	2016.8
79. 现代电磁理论基础	王长清，李明之　著	2017.3
80. 非平衡态热力学	翟玉春　编著	2017.4
81. 论理原子结构	**朱颀人　著**	**2017.4**



科学出版社互联网入口
科学数理分社
电话：(010) 64017957
Email：zhouhan@mail.sciencep.com
销售分类建议：高等物理

www.sciencep.com



定 价：88.00 元